

 M 2018

# ***PROCESSAMENTO POR FUNDIÇÃO DE LIGAS Ni-Cr***

**João Rafael Antunes Carneiro de Sá**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO APRESENTADA À  
FACULDADE DE ENGENHARIA DA UNIVERSIDADE DO PORTO

**Orientadora:** Prof.<sup>a</sup> Laura M M Ribeiro

Porto, junho de 2018

## Processamento por fundição ligas Ni-Cr

CANDIDATO	João Rafael Antunes Carneiro de Sá		Código	201305588
TÍTULO	Processamento por fundição de ligas Ni-Cr			
DATA	12 de julho de 2018			
LOCAL	Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto - Sala F106 - 09:00h			
JÚRI	Presidente	Professor Doutor Luís Filipe Malheiros de Freitas Pereira		DEMM - FEUP
	Arguente	Professora Doutora Teresa Margarida Guerra Pereira Duarte		DEMec - FEUP
	Orientador	Professora Doutora Laura Maria Melo Ribeiro		DEMM - FEUP

### Resumo

O presente trabalho foi realizado no âmbito da unidade curricular Dissertação do curso Mestrado Integrado em Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, sendo o tema desenvolvido proposto pela empresa Ferespe - Fundição de Ferro e Aço, Lda. A proposta surgiu no seguimento de duas dissertações realizadas anteriormente na empresa Ferespe - Fundição de Ferro e Aço, Lda, sob os temas “*Desenvolvimento de ligas de níquel processadas por fundição*” [1] e “*Processamento de ligas de níquel por fundição*” [2].

O principal objetivo do trabalho residiu em melhorar o processamento das ligas Cu5MCuC (Ni-Cr-Fe) e CW6MC (Ni-Cr-Mo) de maneira a obter as propriedades mecânicas desejadas e requeridas na norma ASTM 494. Para a concretização do objetivo foram feitas ligeiras alterações na composição química e no processo de fusão e vazamento.

Para a liga Cu5MCuC, verificou-se a eliminação total da fase Laves, sendo que as melhores propriedades foram obtidas para a condição de solubilização e envelhecimento a 1200°C/4h +900°C/0,5h, alcançando-se valores superiores ao requerido na norma ASTM A494 [3].

Na liga CW6MC, as condições tratadas (as-cast e solubilização) superaram os valores requeridos na norma ASTM A494 (para Rm cerca de 20% para os provetes vazados em carapaça cerâmica e 31% para os provetes vazados em moldação de areia autosssecativa) exceto a condição de vazamento em carapaça cerâmica seguido de solubilização a 1200°C durante 2 horas.

### Palavras-chave

*Fundição; Superligas de níquel; Solubilização; Envelhecimento; Liga CW6MC; Liga CU5MCuC, Propriedades mecânicas; Ligas Ni-Cr*

### Abstract

The present report reflects the research carried out within the scope of the master dissertation of the Mestrado Integrado em Engenharia Metalúrgica e de Materiais of the Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto. The subject in study was developed following the dissertations held in the academic years 2015/2016 and 2016/2017 under the themes "Development of nickel alloys processed by casting" [1], and "Processing of nickel alloys by foundry" [2] carried out at the company Ferespe - Fundição de Ferro e Aço, Lda.

The focus of this work was to improve the processing of the Cu5MCuC (Ni-Cr-Fe) and CW6MC (Ni-Cr-Mo) alloys, to obtain the mechanical proprieties required by ASTM A494. To achieve this goal small changes to chemical composition were made, as well as in the process of melting and casting.

For the Cu5MCuC alloy, the best mechanical proprieties were achieved for sand casting with solubilization and ageing for 1200°C/4h + 900°C/0,5h, reaching values above the required by ASTM A494.

In the CW6MC alloy, all the specimen studied (as-cast and heat treated) exceed the values required by ASTM A494, (for the UTS about 20% for the specimens produced by investment casting, and 31% for the specimens produced by sand casting) apart the specimens from investment casting heat treated at 1200°C for 2h.

### Keywords

*Foundry; Nickel superalloys; Solubilization; Ageing CW6MC alloy; CU5MCuC alloy; Mechanical Proprieties; Ni-Cr alloys*

## Agradecimentos

Em primeiro lugar gostaria de agradecer à Professora Laura Ribeiro por toda a ajuda, acompanhamento, disponibilidade e por todos os conhecimentos transmitidos.

Agradeço à empresa Ferespe pela oportunidade, e a toda a equipa, por me acolherem e se mostrarem disponíveis para me ajudar sempre que necessário, em especial ao Eng. Pedro Lacerda e ao Eng. Joaquim Santos pela disponibilidade, por todas as ideias, sugestões e partilha de conhecimento.

Gostaria de agradecer à Aida e Inês pelo contributo que deram a este trabalho e pela ajuda dos últimos meses.

Aos meus amigos que me acompanharam neste percurso, pelo companheirismo, pela amizade e por todas as memórias que reunimos ao longo destes 5 anos.

Finalmente gostaria de agradecer à minha família, em especial aos meus pais, por estarem sempre ao meu lado e pelo esforço que fazem para me ajudar a cumprir os meus objetivos.

A todos, o meu mais sincero obrigado!

## Índice

Resumo.....	iii
Palavras-chave .....	iii
Abstract.....	iv
Keywords .....	iv
Agradecimentos.....	v
Lista de Figuras .....	viii
Lista de tabelas.....	xi
Capítulo I - Introdução e enquadramento .....	1
1.1. Projeto e Objetivos .....	1
1.2. Apresentação da Empresa Ferespe - Fundição de Ferro e Aço, Lda. ..	1
1.3. Estrutura da dissertação .....	2
Capítulo II - Revisão Bibliográfica.....	3
2.1. Superligas de Níquel .....	3
2.1.1. Liga CW6MC.....	6
2.1.1.1. Tratamento térmico de solubilização .....	13
2.1.2 Liga Cu5MCuC.....	16
2.1.2.1. Tratamentos térmicos de solubilização e envelhecimento	19
2.2. Métodos de vazamento convencionais para superligas de níquel ....	21
Capítulo III - Materiais e procedimento experimental .....	23
3.1. Fusão e vazamento.....	23
3.1.1. Ensaio de fluidez .....	24
3.1.2. Produção de provetes em carapaça cerâmica e em moldação de areia autosssecativa.....	25
3.2. Tratamentos térmicos .....	26
3.2.1. Tratamentos térmicos da liga Cu5MCuC .....	26
3.2.2. Tratamentos térmicos da liga CW6MC.....	27

## Processamento por fundição ligas Ni-Cr

3.3. Ensaio de dureza .....	27
3.4. Ensaio de tração.....	28
3.5. Preparação metalográfica e análise microestrutural .....	28
Capítulo IV -Análise e discussão de resultados.....	29
4.1. Composição química e fluidez da liga Cu5MCuC .....	29
4.2. Microestrutura da liga Cu5MCuC 2018 no estado <i>as-cast</i> .....	31
4.3. Microestrutura da liga Cu5MCuC - solubilizada e envelhecida.....	33
4.4. Propriedades mecânicas da liga Cu5MCuC .....	35
4.5. Composição química e fluidez CW6MC .....	42
4.6. Microestrutura da liga CW6MC 2018 no estado <i>as-cast</i> .....	45
4.7. Microestrutura da liga CW6MC 2018 - Solubilizada.....	49
4.8. Propriedades mecânicas da liga CW6MC .....	51
Capítulo V - Conclusões e Trabalho futuro .....	58
Capítulo VI-Referências Bibliográficas .....	59

## Lista de Figuras

Figura 1 - Efeito do teor de Ni na resistência à corrosão, numa solução de 50 % de NaOH, de diferentes ligas da família Ni-Cr-Mo e aços inoxidáveis [7]. .....	3
Figura 2 - Temperatura mínima de serviço vs Resistência mecânica das ligas da família Ni-Cr e dos aços inoxidáveis (a vermelho aparecem as ligas de níquel e a azul os aços) [9]. .....	4
Figura 3 - Temperatura máxima de serviço vs Resistência mecânica das ligas da família Ni-Cr e dos aço inoxidáveis (a vermelho aparecem as ligas de níquel e a azul os aços) [9]. .....	4
Figura 4 - Efeito do Nb nas propriedades mecânicas das ligas 625 e 718 [17] ..	7
Figura 5 - Morfologia da fase Laves: a) lamelar b) ilhas dispersas (fase mais clara) [9, 13] .....	8
Figura 6 - Efeito do teor de Al na liga Inconel 625 em função do tempo de envelhecimento [13] .....	8
Figura 7 - Efeito do teor de Ti na liga Inconel 625 em função do tempo de envelhecimento [13] .....	9
Figura 8 - Evolução da morfologia dos constituintes microestruturais de uma superliga de acordo com o teor em Cr [15] .....	10
Figura 9 - Carbonitreto na liga IN718, mostrando um óxido no interior, rodeado de TiN, e, a mais claro, carbonteto primário MC [21] .....	10
Figura 10 - Diagrama de corrosão da superliga Inconel 625 em ácido hidroclorídrico [22] .....	11
Figura 11 - Comportamento dos aços inoxidáveis (316L, 20Cb-3 e 254SMO) em comparação com a liga de níquel C-2000 [22].....	12
Figura 12 - Propriedades da liga Inconel 625, em função da temperatura, processada por diferentes métodos: (a) tarugo recozido, (b)chapa conformada a frio e recozida, (c) conformada a quente e solubilizada [21].....	13
Figura 13 - Microestrutura da liga CW6MC no estado as-cast [1] .....	14
Figura 14 - Imagem SEM da microestrutura da liga solubilizada a 1150 °C/15 min [24]. .....	15
Figura 15 - Propriedades mecânicas da liga CW6MC, obtidos em estudos anteriores, de acordo com as condições de TT [2] .....	16
Figura 16 - Curvas de isocorrosão da liga 825 em ácido sulfúrico [28].....	17



## Processamento por fundição ligas Ni-Cr

Figura 17 - Propriedades mecânicas em função da temperatura, da liga Incoloy 825 [25] .....	18
Figura 18 - Energia absorvida no ensaio de Charpy a diferentes temperaturas (adaptado) [25] .....	19
Figura 19 - Microestrutura da liga CU5MCuC solubilizada a 1200°C/4h [1]. ...	20
Figura 20 - Tamanho máximo dos precipitados vs tempo de envelhecimento [31].....	21
Figura 21 - Exemplo de uma espiral, e respetivo macho utilizado na cavidade da moldação .....	25
Figura 22 - Provetes obtidos por: (a) moldação de areia autosssecativa e (b) carapaça cerâmica (investment casting) .....	26
Figura 23 - Resultados do ensaio de fluidez: a) 1ª fusão (1520°C) b) 2ª fusão (1510°C) .....	31
Figura 24 - Microestrutura da liga Cu5MCuC 2018, vazada diretamente do forno para moldações de areia autosssecativa no estado as-cast (2ª fusão). ..	32
Figura 25 - Microestrutura da liga Cu5MCuC 2018, vazada indiretamente para moldações de areia autosssecativa no estado as-cast (1ª fusão). .....	32
Figura 26 - Microestrutura da liga Cu5MCuC 2018 vazada indiretamente para carapaças cerâmicas no estado as-cast (2ª fusão). .....	33
Figura 27 - Microestrutura da liga Cu5MCuC 2018 vazada (indiretamente) para uma moldação de areia autosssecativa, solubilizada e envelhecida (1200°C/4h +900°C/0,5h) (1ª fusão). .....	34
Figura 28 - Microestrutura da liga Cu5MCuC 2018 vazada (indiretamente) para carapaça cerâmica, solubilizada e envelhecida (1200°C/4h +900°C/0,5h) (2ª fusão). .....	34
Figura 29 - Microestrutura da liga Cu5MCuC 2018 vazada indiretamente para carapaça cerâmica, solubilizada e envelhecida (1200°C/4h +900°C/2h) (2ª fusão). .....	35
Figura 30 - Comparação de dureza de provetes as-cast e após tratamento térmico da liga Cu5MCuC .....	36
Figura 31 - Resultados dos ensaios de tração realizados sobre provetes da liga Cu5MCuC e comparação com estudos anteriores .....	38

## Processamento por fundição ligas Ni-Cr

Figura 32 - Aparecimento de fissuras (setas vermelhas) durante o ensaio de tração de provetes vazados em carapaças cerâmicas .....	40
Figura 33 - Relação entre dureza (HRB) e a resistência mecânica (Rm) da liga Cu5MCuC 2018 para diferentes condições de vazamento, após solubilização e envelhecimento. ....	41
Figura 34 - Produto do ensaio de fluidez da liga CW6MC 2018: a) 1ª fusão (1490°C), b) 2ª fusão (1450°C) .....	44
Figura 35 - Comprimento das espirais do ensaio de fluidez em função da temperatura de vazamento para as duas ligas estudadas .....	45
Figura 36 - Microestrutura da liga CW6MC 2018, vazada diretamente para moldações de areia autosssecativa, no estado as-cast (1ª fusão). ....	46
Figura 37 - Microestrutura da liga CW6MC 2018, vazada indiretamente para moldações de areia autosssecativa, no estado as-cast (2ª fusão). ....	46
Figura 38 - Microestrutura da liga CW6MC 2018, cast vazada indiretamente para carapaças cerâmicas, no estado as-cast (1ª fusão). ....	46
Figura 39 - Imagem SEM e espectros EDS das fases formadas na microestrutura da liga CW6MC 2018 .....	47
Figura 40 - Espectros EDS dos microconstituintes Z5 e Z6 identificados na figura 39.....	48
Figura 41 - Espectro EDS da fase Z2 identificada na figura 39 .....	49
Figura 42 - Microestrutura da liga CW6MC 2018: (a) vazada diretamente para moldações de areia autosssecativa e solubilizada a 1200°C/1h (1ª fusão), e (b) vazada indiretamente para moldações de areia autosssecativa e solubilizada a 1200°C/1h (2ª fusão). ....	50
Figura 43 - Microestrutura da liga CW6MC 2018, vazada indiretamente para carapaças cerâmicas, e solubilizada a 1200°C/1h (1ª fusão) .....	50
Figura 44 - Microestrutura da liga CW6MC 2018, vazada indiretamente para moldação de areia autosssecativa, e solubilizada a 1200°C/2h (2ª fusão). ....	50
Figura 45 - Comparação da dureza no estado as-cast e após solubilização liga CW6MC .....	53
Figura 46 - Superfície dos provetes vazados em carapaça cerâmica .....	56
Figura 47 - Resultados dos ensaios de tração realizados sobre provetes da liga CW6MC e comparação com estudos anteriores.....	57

## Lista de tabelas

Tabela 1 - Composição química da liga CW6MC segundo a norma ASTM A494 [3]	6
Tabela 2 - Propriedades mecânicas mínimas para a liga CW6MC, segundo a norma ASTM A494 [3].	14
Tabela 3 - Composição química (%) da liga CU5MCuC segundo a norma ASTM A494 [3]	16
Tabela 4 - Propriedades mecânicas mínimas para a liga CU5MCuC, segundo a norma ASTM A494 [3].	20
Tabela 5 - Composição química proposta para as ligas CW6MC e Cu5MCuC e composição química das ligas estudadas anteriormente (% massa atômica)..	24
Tabela 6 - Temperaturas e condições de vazamento.	26
Tabela 7 - Tratamentos térmicos realizados para a liga Cu5MCuC	27
Tabela 8 - Tratamentos térmicos realizados para a liga CW6MC	27
Tabela 9 - Composição química proposta e a obtida nas duas fusões da liga Cu5MCuC	29
Tabela 10 - Teor de O e N da liga Cu5MCuC para dois métodos de vazamento	30
Tabela 11 - Dureza da liga Cu5MCuC 2018 no estado as-cast	35
Tabela 12 - Dureza da liga Cu5MCuC 2018 após solubilização e envelhecimento	36
Tabela 13 - Propriedades mecânicas da liga Cu5MCuC 2018 para a 1ª fusão	37
Tabela 14 - Propriedades mecânicas da liga Cu5MCuC 2018 para a 2ª fusão	37
Tabela 15 - Composição química proposta e obtida nas duas fusões da liga CW6MC	42
Tabela 16 - Teor de O e N da liga CW6MC para dois métodos de vazamento.	43
Tabela 17 - Quantidade e tamanho dos nitretos da liga CW6MC no estado solubilizado (1200°C/1h).	51
Tabela 18 - Dureza da liga CW6MC 2018 no estado as-cast.	52
Tabela 19 - Dureza da liga CW6MC 2018 após solubilização.	52
Tabela 20 - Propriedades mecânicas da liga CW6MC 2018 para a 1ª fusão....	54
Tabela 21 - Propriedades mecânicas da liga CW6MC 2018 para a 2ª fusão....	54

## Abreviaturas e Símbolos

**A** - Alongamento

**CFC** - Cúbica de faces centradas

**EDS** - Espectroscopia de dispersão de energias

**R<sub>m</sub>** - Tensão máxima de rotura

**R<sub>p0,2</sub>** - Tensão limite convencional de proporcionalidade a 0,2 %

**SEM** - Microscopia eletrónica de varrimento

**TCC**- Tetragonal de corpo centrado

## Capítulo I - Introdução e enquadramento

### 1.1. Projeto e Objetivos

Esta dissertação foca-se no estudo do processo de fabrico das superligas de níquel: Cu5MCuC e CW6MC, de acordo com a norma ASTM A494 (*Standard specification for castings, nickel and nickel alloy*).

O trabalho realizou-se na empresa Ferespe - Fundição de Ferro e Aço, Lda. que propôs o tema na perspetiva de alargar a sua posição no mercado através da produção de ligas de níquel para aplicações exigentes do ponto de vista da corrosão.

As duas ligas estudadas caracterizam-se pela elevada resistência à corrosão e resistência mecânica a altas temperaturas. As suas principais aplicações focam-se principalmente na indústria aeronáutica, aeroespacial, nuclear, química e petroquímica.

O objetivo desta dissertação foi a melhoria das propriedades mecânicas das ligas Cu5MCuC e CW6MC estudadas anteriormente na mesma empresa [1], através da análise e melhoria do processo de fundição. Neste sentido, procurou-se alterar a composição da liga e melhorar o método de fusão, vazamento e tratamento térmico.

### 1.2. Apresentação da Empresa Ferespe - Fundição de Ferro e Aço, Lda.

A empresa Fundição de Ferro e Aço, Lda., fundada em 1981, localizada em Fradelos, Vila Nova de Famalicão, tem como sua atividade a produção de ferros fundidos de alta liga, aços de alta, média e baixa liga e aços inoxidável duplex, super-duplex e super-austeníticos para aplicações na indústria automóvel pesada, metalomecânica geral, ferroviária, construção e na produção de válvulas, tubos e componentes resistentes ao desgaste. Cerca de 90% da sua produção é exportada para países como os Estados Unidos da América, Reino Unido, Alemanha, Bélgica, Holanda, França, Suécia, Suíça, Dinamarca, Itália, Noruega, Espanha e Áustria [4].

As peças produzidas na Ferespe podem ser vazadas em moldações de areia furânica e em carapaças cerâmicas. A empresa possui fornos de indução de 1 ton, 500 kg, 150 kg e 60 kg. Os tratamentos térmicos são realizados num forno elétrico com capacidade para 750 kg [4].

### **1.3. Estrutura da dissertação**

A dissertação encontra-se dividida em cinco capítulos, sendo que o primeiro aborda os objetivos e a apresentação da empresa. O segundo capítulo trata da revisão bibliográfica, fazendo referência às propriedades e características da liga. No terceiro capítulo são apresentadas as variáveis analisadas na fusão e vazamento, como a composição química, são referidos os tratamentos térmicos, as etapas para a preparação metalográfica das amostras e os ensaios realizados para a sua caracterização. No quarto capítulo encontram-se os resultados obtidos e a análise microestrutural, e respetivas análises. No capítulo final, V, apresentam-se as conclusões assim como as propostas para trabalhos futuros. Por último, está apresentada a bibliografia consultada ao longo do trabalho.

## Capítulo II - Revisão Bibliográfica

### 2.1. Superligas de Níquel

As superligas de níquel são normalmente usadas em aplicações que requerem uma elevada resistência à corrosão e uma boa resistência mecânica a altas temperaturas. Como é de esperar, a sua composição química influencia as suas propriedades, e, por isso, há diferentes famílias de ligas de níquel processadas por fundição, que podem ser classificadas de acordo com os elementos de liga mais importantes. As ligas abordadas neste estudo pertencem ao sistema Ni-Cr-Mo [3, 5, 6].

Devido à necessidade para determinadas aplicações de ligas com uma resistência à corrosão superior à dos aços inoxidáveis, foram desenvolvidas as superligas de níquel, com qualidade superior como mostra a figura 1. Como se pode ver, as ligas de Ni (e Ni comercialmente puro (Ni-200)) apresentam uma taxa de corrosão inferior aos aços inoxidáveis austeníticos 304 e 316. [7, 8].

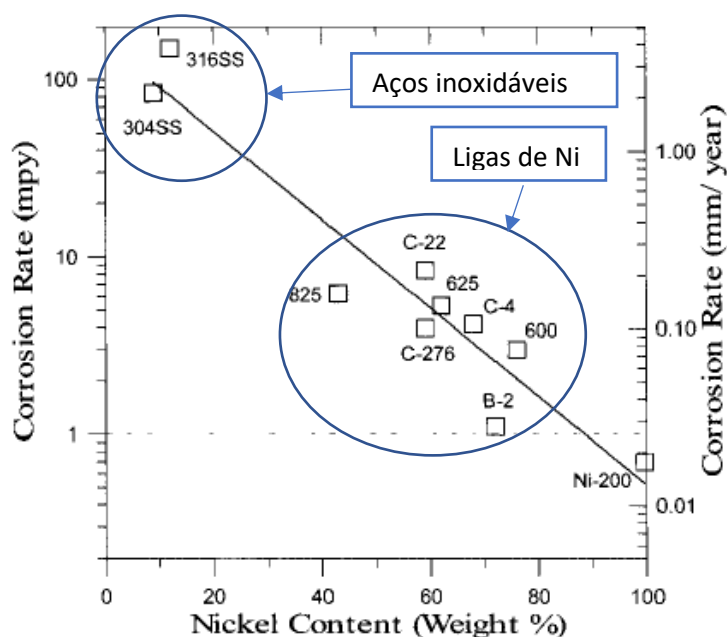


Figura 1 - Efeito do teor de Ni na resistência à corrosão, numa solução de 50 % de NaOH, de diferentes ligas da família Ni-Cr-Mo e aços inoxidáveis [7].

Para além do seu excelente desempenho em ambientes corrosivos, as superligas de níquel apresentam também boas propriedades mecânicas tanto a alta

## Processamento por fundição ligas Ni-Cr

como a baixa temperatura, como se pode verificar nas figuras 2 e 3. Segundo o software CES Edupack 2018 [8], as superligas de níquel suportam uma temperatura mínima de serviço de cerca  $-270^{\circ}\text{C}$ , assim como os aços inoxidáveis e uma temperatura máxima de serviço compreendida entre  $900^{\circ}\text{C}$  e  $1200^{\circ}\text{C}$ , cerca de  $150^{\circ}\text{C}$  mais do que os aços, dependendo da composição química [9].

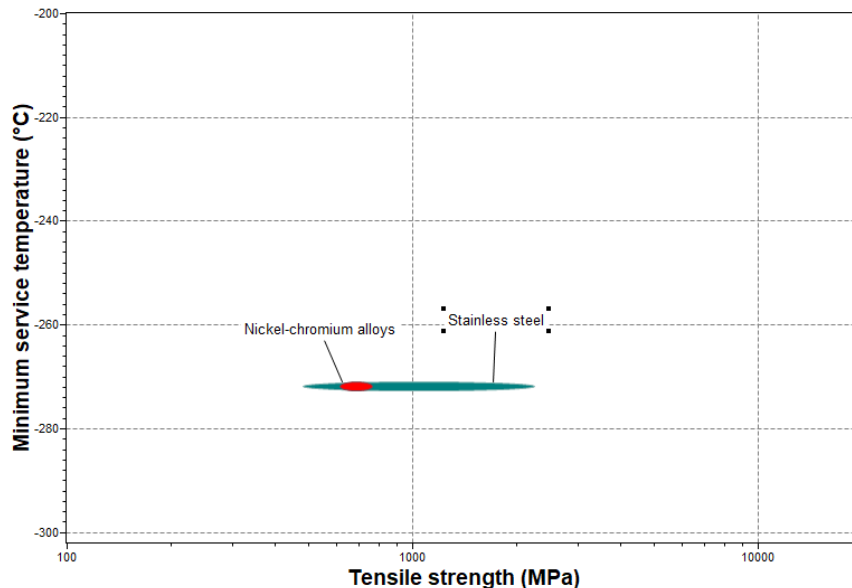


Figura 2 - Temperatura mínima de serviço vs Resistência mecânica das ligas da família Ni-Cr e dos aços inoxidáveis (a vermelho aparecem as ligas de níquel e a azul os aços) [9].

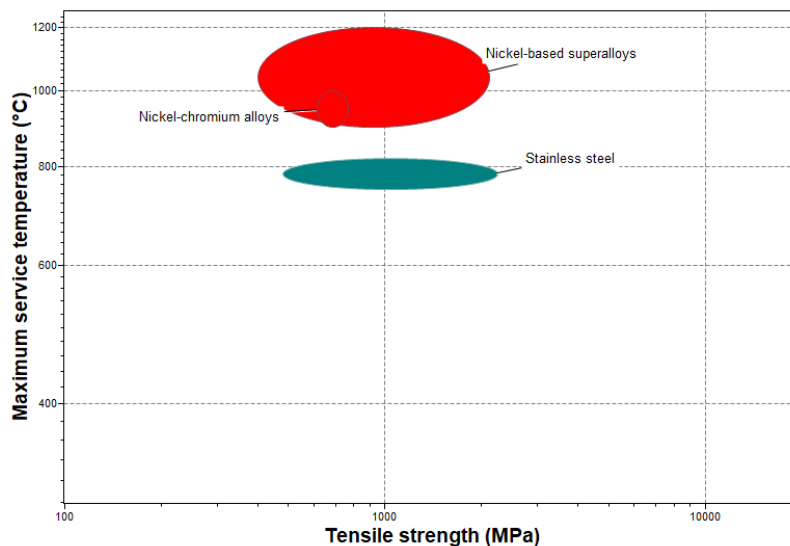


Figura 3 - Temperatura máxima de serviço vs Resistência mecânica das ligas da família Ni-Cr e dos aços inoxidáveis (a vermelho aparecem as ligas de níquel e a azul os aços) [9].



## Processamento por fundição ligas Ni-Cr

Segundo a norma ASTM A494, as duas ligas em estudo, CW6MC e Cu5MCuC (ver tabela 1 (pag.3) e tabela 3 (pag.16)), pertencem à mesma classe de ligas (Ni-Cr). Nesta classe identificam-se as ligas com maior resistência à corrosão, apresentando na sua composição química outros elementos de liga, designadamente Fe, Mo e Nb. As superligas de níquel podem ser utilizadas a temperaturas até cerca de 900°C, apresentando uma excelente combinação de resistência mecânica e resistência à oxidação. Estas ligas possuem uma estrutura cristalina CFC ( $\gamma$ ) e funcionam como um *upgrade* dos aços inoxidáveis para ambientes mais severos, em que é necessária resistência ao ataque localizado e passividade em soluções ácidas oxidantes. A estrutura CFC do níquel possui boa solubilidade para elementos de liga, tais como o Mo ou o Cr. Estas ligas podem ser endurecidas por precipitação, o que melhora as suas propriedades mecânicas a altas temperaturas [3, 7, 10, 11].

No endurecimento por precipitação, há formação de  $\gamma'$  ( $\text{Ni}_3(\text{Al,Ti})$ , CFC) numa matriz de níquel sobressaturada. A matriz e este tipo de precipitado apresentam a mesma estrutura, o que resulta numa baixa energia interfacial e numa precipitação coerente. O aumento da temperatura de precipitação conduz a um aumento da resistência da liga até ao sobrenvelhecimento [10,12].

Pode ainda haver precipitação de  $\gamma''$ ,  $\delta$ ,  $\sigma$  e fase Laves. Quando o teor de Nb é mais elevado o principal precipitado endurecedor passa a ser a fase  $\gamma''$ , que apresenta uma estrutura tetragonal de corpo centrado (TCC) e estequiometria  $\text{Ni}_3\text{Nb}$ . Apresenta uma morfologia em forma de discos com uma espessura média de 10 nm e diâmetro de 50 nm. Tal como o  $\gamma'$ , este precipitado é coerente com a matriz, o que confere ao metal excelentes propriedades a altas temperaturas (até 650 °C no caso do IN718 (Ni-Cr-Mo)). Neste tipo de ligas endurecidas por  $\gamma''$ , há uma grande probabilidade de formação de um precipitado incoerente designado  $\delta$ , que é prejudicial às propriedades da liga em qualquer que seja a sua fração. A temperatura de formação da fase  $\delta$  situa-se na gama de 650 a 980°C, sendo que, abaixo de 700°C a sua formação dá-se nas fronteiras de grão. A formação do precipitado intermetálico  $\sigma$  é promovida por quantidades excessivas de Cr, Mo, W e Rh na composição química da liga. A estequiometria é normalmente  $\text{A}_2\text{B}$ , e pode assumir formas como  $\text{Cr}_2\text{Ru}$  ou  $\text{Re}_6\text{Mo}_3$ . A fase Laves -  $(\text{Cr,Fe,Ni})_2(\text{Si,Ti,Nb,Mo})$  - é um intermetálico formado na

última etapa de solidificação e, portanto, é frágil e indesejado na microestrutura. A formação desta fase é promovida por um rácio C/Nb baixo [10, 12-14].

### 2.1.1. Liga CW6MC

A liga CW6MC apresenta um teor de Cr entre 20 e 23%, de Mo entre 8 e 10% e o teor de Ni situa-se entre os 55 e 62%. Esta composição química confere-lhe propriedades mecânicas e químicas que a permitem classificar como superliga de níquel. A composição química (segundo a norma ASTM A494) está apresentada na tabela 1 [3].

*Tabela 1 - Composição química da liga CW6MC segundo a norma ASTM A494 [3]*

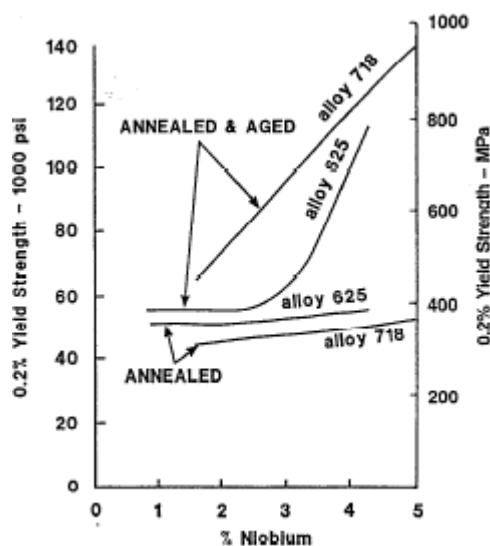
CW6MC												
C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Mo	Cu	Nb	Fe	Ti	Al
0,06	≤ 1	≤ 1	≤ 0,015	≤ 0,015	20,0-23,0	Restante	8,0 - 10,0	-	3,1-4,5	≤ 5	-	-

Esta liga de fundição é muito similar, em termos de composição química, à liga Inconel 625, processada por conformação. Devido à falta de informação para a liga CW6MC, a informação apresentada é relativa à liga Inconel 625. O seu campo de aplicações estende-se à indústria química e petroquímica, aeroespacial, nuclear, de produção de energia, e aplicações em ambientes marítimos (devido à elevada resistência à corrosão generalizada por fenda, por picada, e por fadiga, assim como elevada resistência à fissuração por corrosão sob tensão na presença de iões  $\text{Cl}^-$ ) e alta resistência mecânica. A liga é endurecida por solução sólida através dos seus principais elementos, designadamente o Cr, Mo e Nb [6, 15, 16].

Existem elementos como o Al e Ti que podem ser adicionados de forma a favorecer a precipitação de  $\gamma'$ . Os precipitados de  $\gamma''$  são promovidos pelo Nb. O Nb aumenta a resistência à corrosão intergranular ao impedir a precipitação de carbonetos nas fronteiras de grão. Na figura 4 pode-se observar o efeito do Nb nas propriedades da liga, onde se verifica que, para teores acima de 3%, após solubilização e envelhecimento, o  $R_{p0,2}$  da liga sobe consideravelmente. Elementos como o C e o B são adicionados para que haja a formação de carbonetos ( $\text{M}_{23}\text{C}_6$ ) e de boretos, respetivamente. Além disso, são usados para controlar elementos

## Processamento por fundição ligas Ni-Cr

indesejados, juntamente com o Mg. O Zr, o Hf e o B promovem a formação de precipitados nas fronteiras de grão. O La melhora a resistência a quente e à oxidação. Quando adicionados numa quantidade muito reduzida, o B, o Zr e o Hf podem melhorar significativamente as propriedades mecânicas das ligas modificando os carbonetos iniciais que se formam nas fronteiras de grão, ou então ligar-se com elementos como o S ou o Pb. O Hf em particular, tem um forte contributo na melhoria da ductilidade das ligas de grão colunar [7, 13, 17].



*Figura 4 - Efeito do Nb nas propriedades mecânicas das ligas 625 e 718 [17]*

Embora os elementos mencionados anteriormente sejam adicionados ao banho para melhorar as suas propriedades, elementos como o Mo, o W ou o Cr, podem, também, participar na formação de fases indesejáveis [7].

O Fe é normalmente adicionado à liga para reduzir o custo e para provocar endurecimento por solução sólida. No entanto, a adição de ferro e silício é prejudicial, pois potenciam a formação de fase Laves, um intermetálico formado na ultima etapa de solidificação. Esta fase frágil é indesejada pois reduz consideravelmente as propriedades mecânicas da liga. Na figura 5 pode-se observar as diferentes morfologias que a fase Laves pode apresentar. Pode aparecer numa forma lamelar, ou em “ilhas” dispersas na matriz [13, 15, 18] .

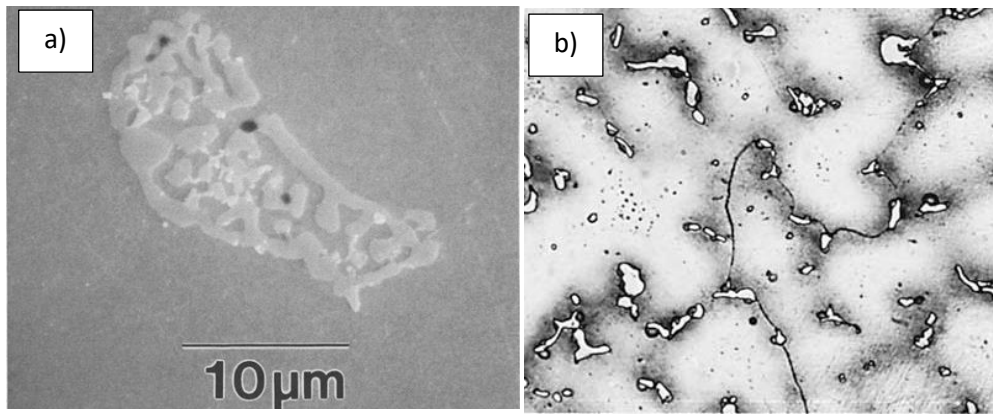


Figura 5 - Morfologia da fase Laves: a) lamelar b) ilhas dispersas (fase mais clara) [9, 13]

Alguns autores [13] estudaram o efeito do Al e do Ti nas propriedades mecânicas de uma liga Inconel 625 em função do tempo de envelhecimento. Na figura 6 pode observar-se que uma liga com 3,85 % de nióbio e com alumínio, tem uma dureza ligeiramente superior à liga original. Por outro lado, uma redução do teor de Ti de 0,25 % para 0 %, retarda a precipitação de  $\gamma''$ , resultando numa diminuição significativa da dureza, como se pode analisar na figura 7 [13].

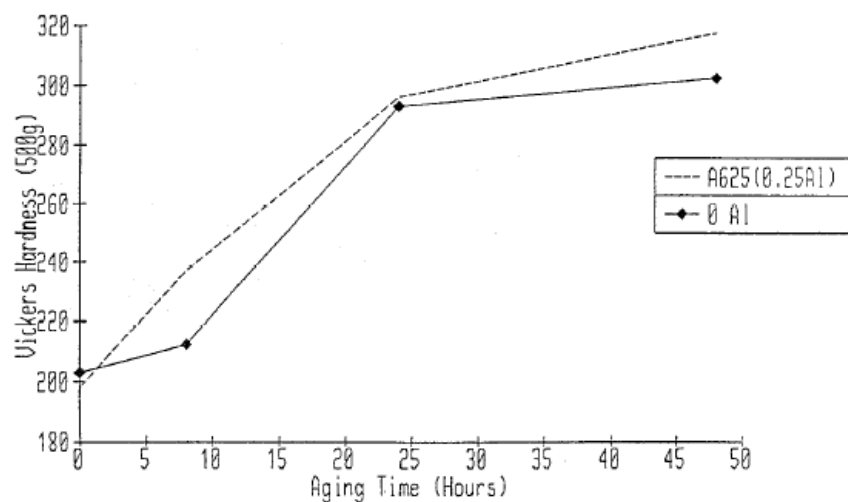
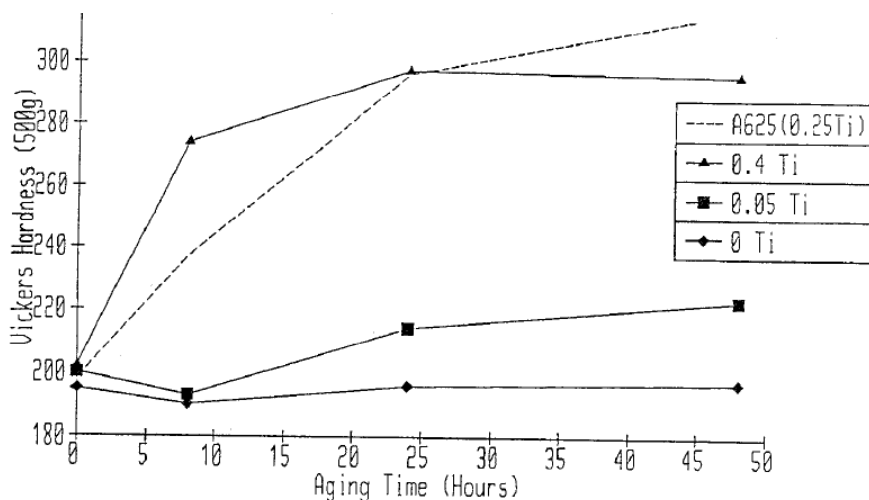


Figura 6 - Efeito do teor de Al na liga Inconel 625 em função do tempo de envelhecimento [13]

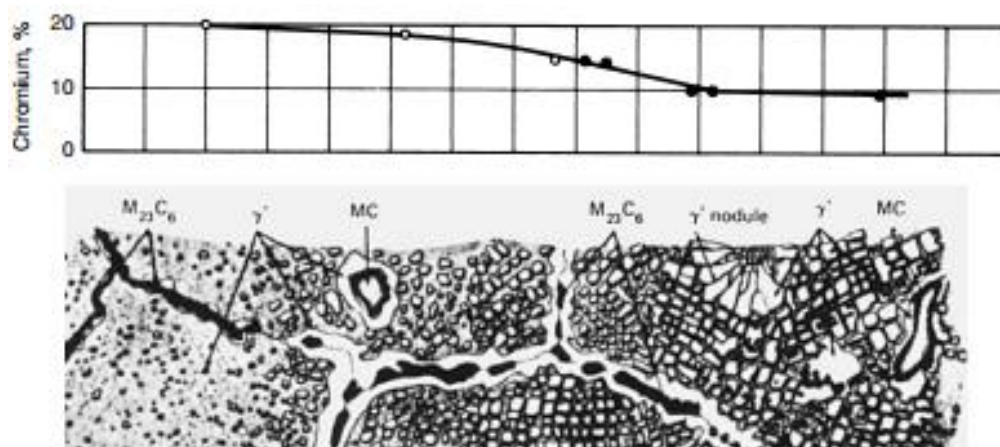
## Processamento por fundição ligas Ni-Cr



*Figura 7 - Efeito do teor de Ti na liga Inconel 625 em função do tempo de envelhecimento [13]*

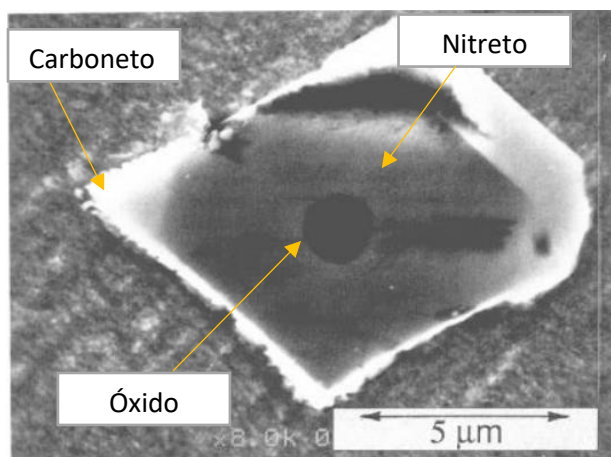
Além das fases identificadas anteriormente, é comum a formação de carbonetos e boretos do tipo MC,  $M_6C$ ,  $M_7C_3$ ,  $M_{23}C_6$  e  $M_3B_2$ , onde M é o elemento metálico Cr, Mo, Ti ou Ta. A dimensão, a forma em bloco e a fragilidade dos MC tornam estes carbonetos indesejáveis. Os carbonetos  $M_6C$  têm propriedades semelhantes, no entanto, a sua formação ocorre nas fronteiras de grão. Os carbonetos  $M_{23}C_6$  formam-se a baixas temperaturas ( $750^{\circ}C$ ) e mostram também grande tendência para precipitarem nas fronteiras de grão. Por último, os  $M_7C_3$  (normalmente  $Cr_7C_3$ ) são carbonetos intergranulares, e, desde que assumam a forma de pequenas partículas dispersas, podem contribuir positivamente para endurecimento da liga. Como se pode verificar na figura 8, o teor de Cr influencia o tipo e forma dos carbonetos [10, 12, 19].

## Processamento por fundição ligas Ni-Cr



*Figura 8 - Evolução da morfologia dos constituintes microestruturais de uma superliga de acordo com o teor em Cr [15]*

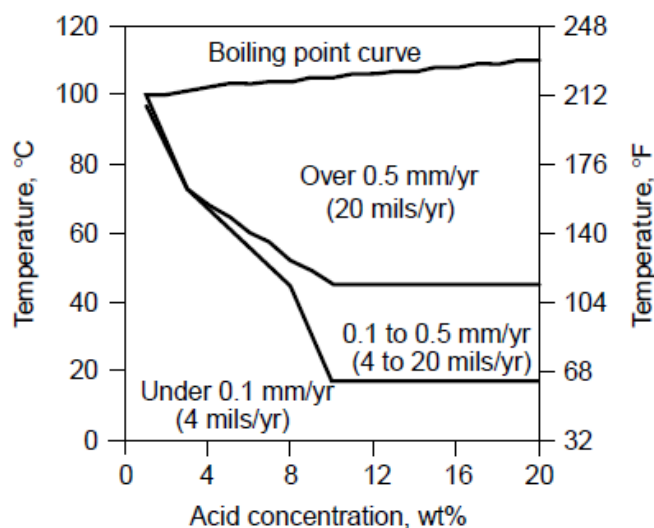
Um teor de N mais alto no banho pode levar à formação de partículas de TiN quando a liga ainda se encontra no estado líquido. Estas partículas com uma dimensão relativamente pequena (1-10  $\mu\text{m}$ ) nucleiam em óxidos existentes no banho. Consequentemente, os próprios nitretos atuam como agentes nucleadores para a precipitação primária de carbonetos, dando origem a carbonitretos. Na figura 9 é possível observar esse tipo de partículas [20, 21] .



*Figura 9 - Carbonitreto na liga IN718, mostrando um óxido no interior, rodeado de TiN, e, a mais claro, carbonteto primário MC [21]*

## Processamento por fundição ligas Ni-Cr

O Cr e Mo são os principais elementos que conferem à liga as suas propriedades em ambientes corrosivos. A função primária do Cr é promover a passividade em soluções ácidas oxidantes. Por outro lado, o Mo melhora a resistência em ácidos redutores, em particular o clorídrico. Na figura 10 é possível analisar o comportamento da liga em ácido clorídrico. O Cu é conhecido por melhorar a resistência ao ácido sulfúrico e hidrófluorídrico [22].



*Figura 10 - Diagrama de corrosão da superliga Inconel 625 em ácido hidrocloreto [22]*

Como se pode observar na figura 11, os aços inoxidáveis apresentam a mesma taxa de corrosão de 0,1 mm/ano que a superliga de níquel C-2000 (Ni-Cr -Mo, mas para temperaturas e concentrações de ácido significativamente mais baixas. A comparação é feita entre os aços inoxidáveis denominados 316L, CARPENTER Alloy 20Cb-3 (os principais elementos são: 37% Fe, 35% Ni e 20% Cr), e 254SMO (55% Fe, 20% Cr, 18% Ni) e a superliga de níquel Hastelloy C-2000 (59% Ni, 23% Cr, 16% Mo) [22].

## Processamento por fundição ligas Ni-Cr

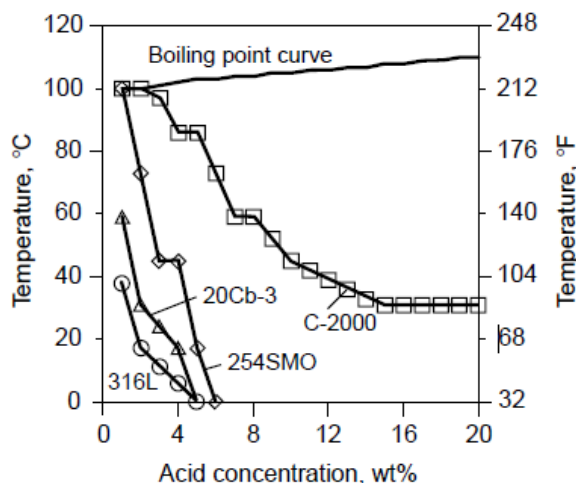


Figura 11 - Comportamento dos aços inoxidáveis (316L, 20Cb-3 e 254SMO) em comparação com a liga de níquel C-2000 [22].

As excelentes propriedades das ligas de níquel, mais especificamente da liga Inconel 625, faz com que a indústria aeroespacial tenha especial interesse nela. Com um tratamento de solubilização, a liga é ideal para aplicações que requerem elevada resistência à fluência ou rotura, para temperaturas de serviço acima de 650°C. Para temperaturas até 820°C, esta liga mantém elevada resistência à fadiga, dureza e resistência à tração. No entanto, outros autores defendem a necessidade de um tratamento térmico de modo a afinar o grão. Na figura 12 estão representadas as propriedades da liga Inconel 625 com diferentes tratamentos térmicos, em função da temperatura [23].



## Processamento por fundição ligas Ni-Cr

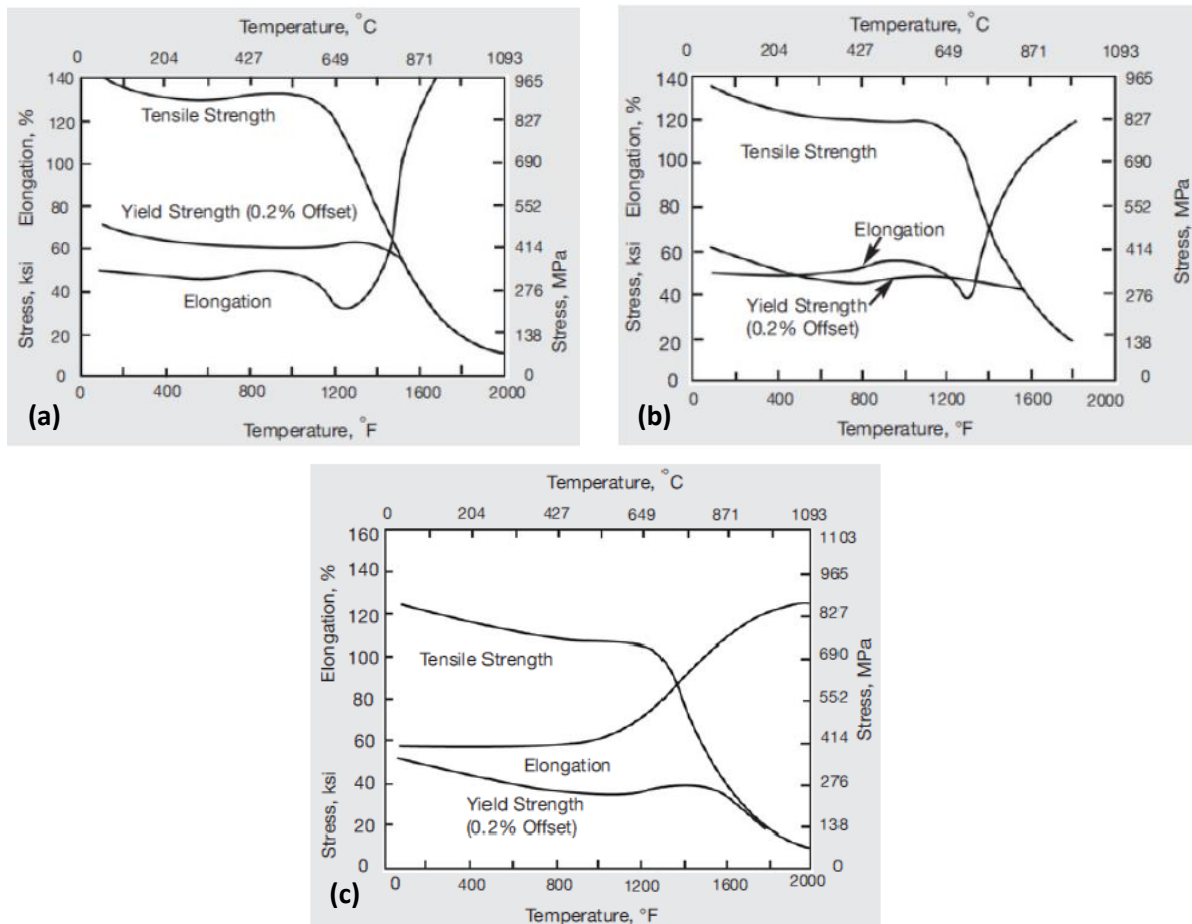


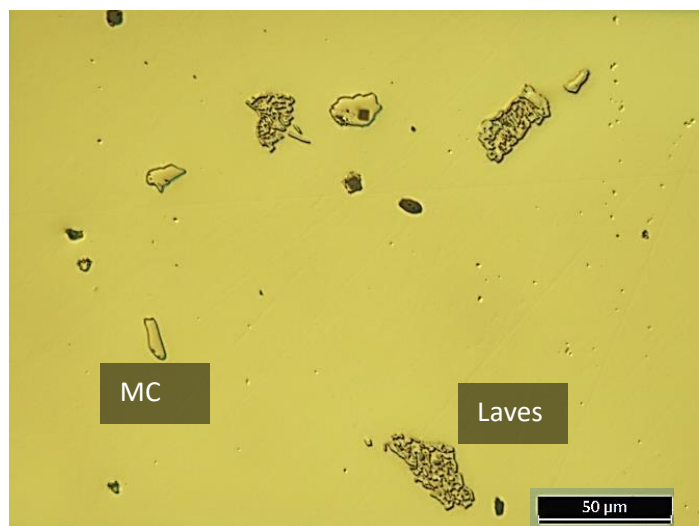
Figura 12 - Propriedades da liga Inconel 625, em função da temperatura, processada por diferentes métodos: (a) tarugo recozido, (b) chapa conformada a frio e recozida, (c) conformada a quente e solubilizada [21].

Verifica-se que a resistência à tração, a tensão de cedência e o alongamento dependem do tratamento sofrido pela liga. Um recozimento irá provocar propriedades diferentes do que as que resultam de um tratamento de solubilização. O facto de ter sido trabalhada a quente ou a frio também influencia as suas propriedades [12, 23].

### 2.1.1.1. Tratamento térmico de solubilização

O tratamento de solubilização tem como objetivo a dissolução dos carbonetos do tipo MC (ricos em Nb) e da fase Laves, ambos indesejáveis. No estado *as-cast*, estas duas fases são evidentes na microestrutura (ver figura 13) [3, 13].

## Processamento por fundição ligas Ni-Cr



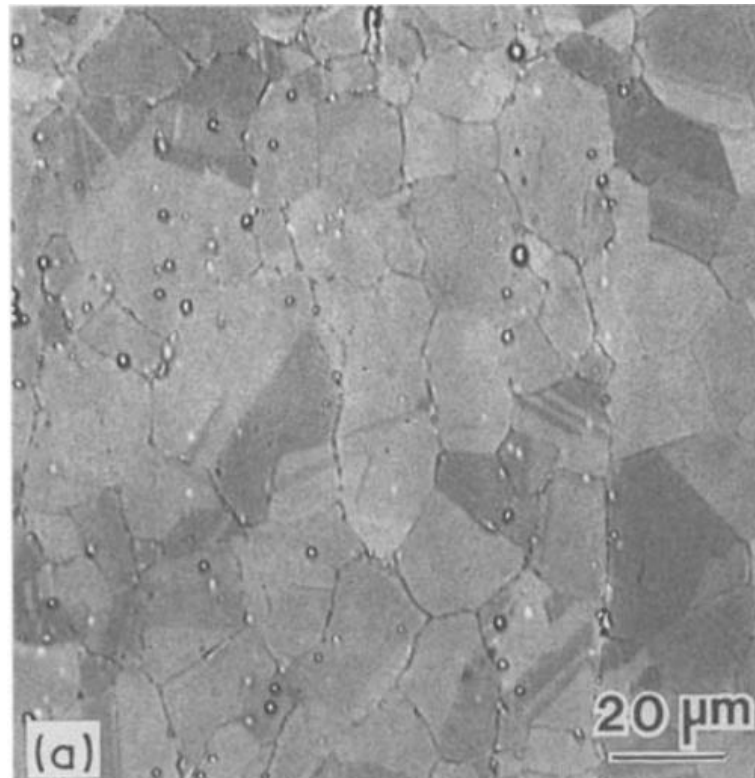
*Figura 13 - Microestrutura da liga CW6MC no estado as-cast [1]*

Para eliminar estas fases desfavoráveis e para atingir as propriedades requeridas (tabela 2), a norma ASTM A494 sugere a realização de um tratamento de solubilização a uma temperatura mínima de 1175°C durante tempo suficiente para a dissolução das fases indesejáveis, seguido de um arrefecimento em água [3].

*Tabela 2 - Propriedades mecânicas mínimas para a liga CW6MC, segundo a norma ASTM A494 [3]*

$R_m$ (MPa)	$R_{p0,2}$ (MPa)	A (%)
485	275	25

Um estudo [24], sobre a liga Inconel 625, mostra que, após solubilização a 1150°C durante 15 min e arrefecimento em água, a microestrutura é composta por carbonetos do tipo MC e  $M_6C$ , ricos em Nb e Mo, ou seja, 15 min não é tempo suficiente para atingir os objetivos. A figura 14 mostra uma microestrutura tratada segundo esta condição [24].



*Figura 14 - Imagem SEM da microestrutura da liga solubilizada a 1150 °C/ 15 min [24].*

Outro trabalho publicado [13] defende que é possível solubilizar os carbonetos do tipo MC a temperaturas superiores a 1090 °C após 1 h de estágio. No entanto, a fase Laves e  $\delta$  são fases que necessitam de um tempo superior de solubilização, começando a dissolver-se a partir de 24 h [13].

Trabalhos anteriores realizados na Ferespe [1, 2] incidiram no estudo da solubilização realizada a 1150, 1175, 1200 e 1250°C com diferentes tempos de estágio. Verificou-se que a condição que conferia as melhores propriedades mecânicas à liga era 1200°C /1 h. A figura 15 mostra as propriedades mecânicas obtidas de acordo com as condições de tratamento térmico [1, 2].

## Processamento por fundição ligas Ni-Cr

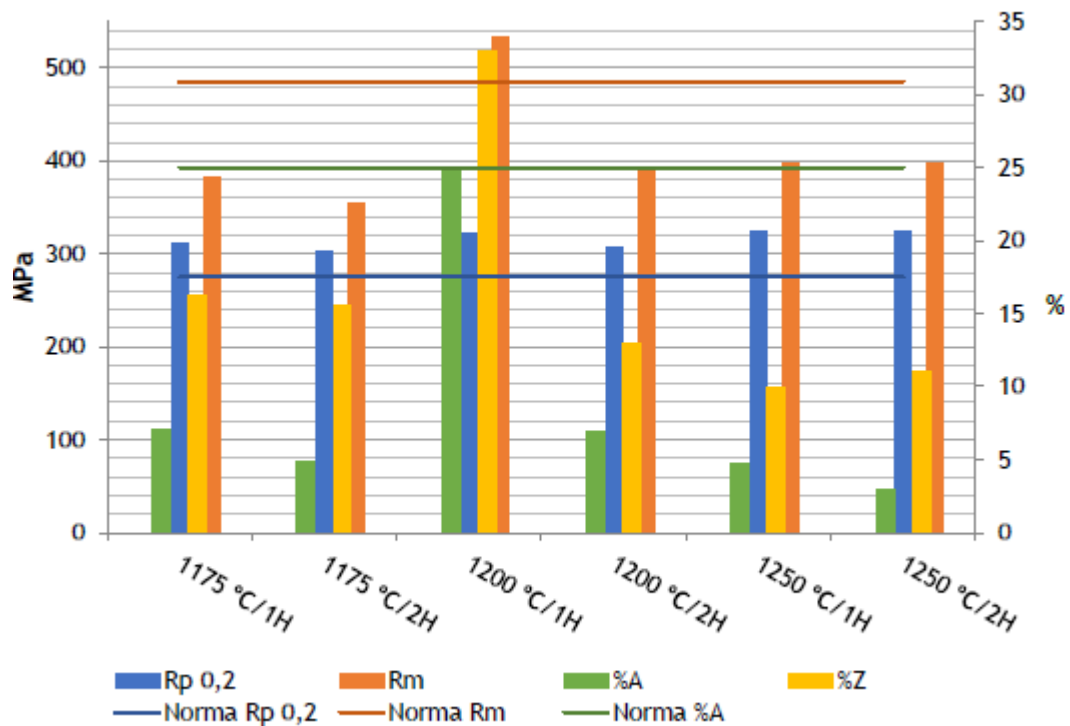


Figura 15 - Propriedades mecânicas da liga CW6MC, obtidos em estudos anteriores, de acordo com as condições de TT [2]

### 2.1.2 Liga Cu5MCuC

A liga Cu5MCuC pertence ao grupo das superligas Ni-Cr, segundo a norma ASTM A494. Foi desenvolvida nos anos 50 para aplicações onde é necessária uma elevada resistência à corrosão em ácido sulfúrico. Pode ainda conter Mo, Cu e Ti para melhorar a resistência a ambientes redutores [6, 25].

Tabela 3 - Composição química (%) da liga CU5MCuC segundo a norma ASTM A494 [3]

CU5MCuC												
C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Mo	Cu	Nb	Fe	Ti	Al
<0,050	<1,00	<1,00	<0,030	<0,02 0	19,5 - 23,5	38,0 - 44,0	2,5- 3,5	1,5 - 3,5	0,6 - 1,2	Rest.	-	-

A sua composição química (apresentada na tabela 3) é muito semelhante à da liga comercial Incoloy 825, processada por conformação. Devido à falta de

informação sobre a liga Cu5MCuC, a informação apresentada diz respeito à liga Inconel 825. Os elementos que compõem a liga conferem-lhe uma excelente resistência a vários ambientes, quer oxidantes, quer redutores, tais como ácido fosfórico, nítrico, hidrófluídrico, orgânicos e, como já referido, sulfúrico. Neste último em particular, a liga é resistente, à temperatura ambiente, para todas as concentrações; no entanto, continua a apresentar uma taxa de corrosão baixa para todas as concentrações até 65°C, até 78% de concentração e 82°C, e 40% à temperatura de ebulição, como se pode verificar na figura 16, onde está apresentado um gráfico de isocorrosão para a liga em ácido sulfúrico. O Ni da liga permite que esta apresente uma elevada resistência à corrosão sob tensão em meios ricos em ácido clorídrico. Quando combinado com Mo e Cu, a resistência em ambientes redutores melhora, em comparação aos aços inoxidáveis austeníticos convencionais. O elevado teor de Cr da liga Cu5MCuC permite uma elevada resistência à corrosão por picada em atmosferas oxidantes. O objetivo da adição do Ti é estabilizar a liga, evitando a precipitação de carbonetos de Cr, por exemplo durante a soldadura, que provoca a sensibilização da liga. Ou seja, torna a liga resistente à corrosão intergranular após uma exposição a uma gama de temperaturas crítica que depende da composição química da liga [22, 25-28].

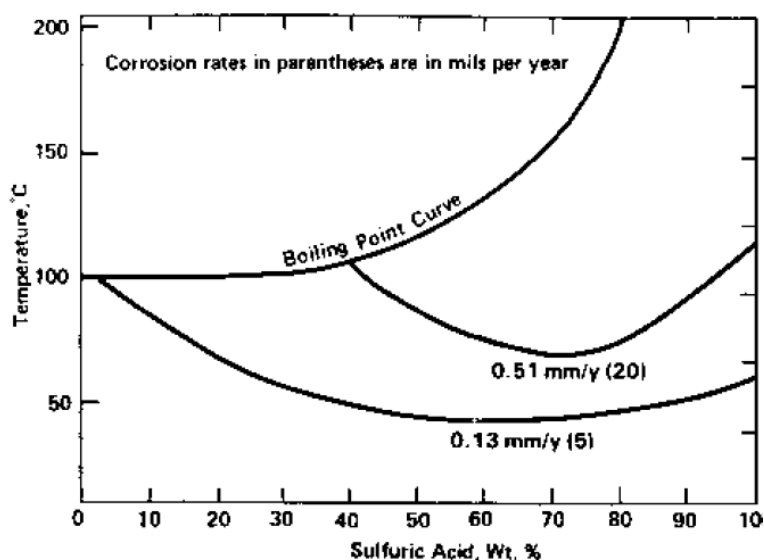


Figura 16 - Curvas de isocorrosão da liga 825 em ácido sulfúrico [28]

## Processamento por fundição ligas Ni-Cr

Devido a estas características, a liga Cu5MCuC pode ser usada em vários casos e aplicações, tais como o processamento químico, controlo de poluição, produção de petróleo e derivados, operações de decapagem, reprocessamento de combustível nuclear, e manuseamento de lixo radioativo [25].

Em serviço, uma exposição a temperaturas na ordem dos 540°C pode provocar mudanças microestruturais, e reduzir significativamente a sua ductilidade e resistência ao impacto. Como se pode observar na figura 17, até cerca de 540°C, o alongamento, a resistência mecânica e a tensão de cedência mantêm-se estáveis, mas, a partir dessa temperatura, há uma redução significativa da resistência mecânicas do metal que pode levar a uma falha catastrófica em serviço, quanto ao alongamento, há uma pequena descida dos valores deste até aos 600°C, e de seguida uma subida acentuada [6, 25, 29].

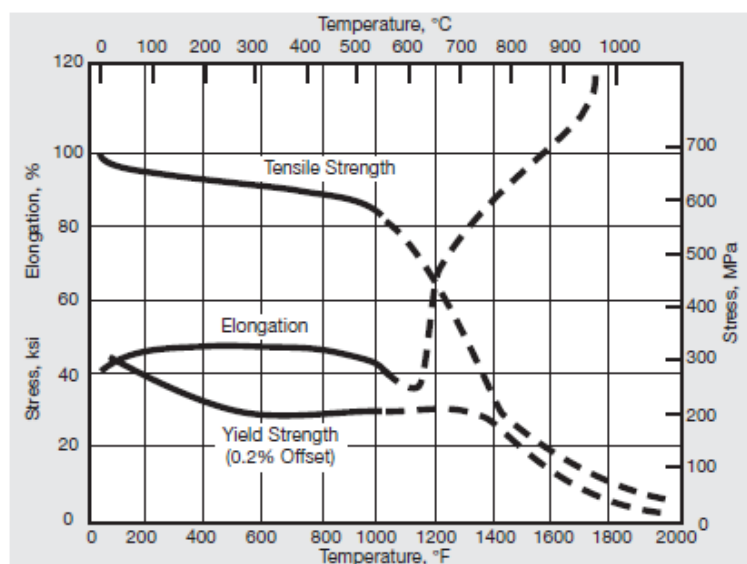
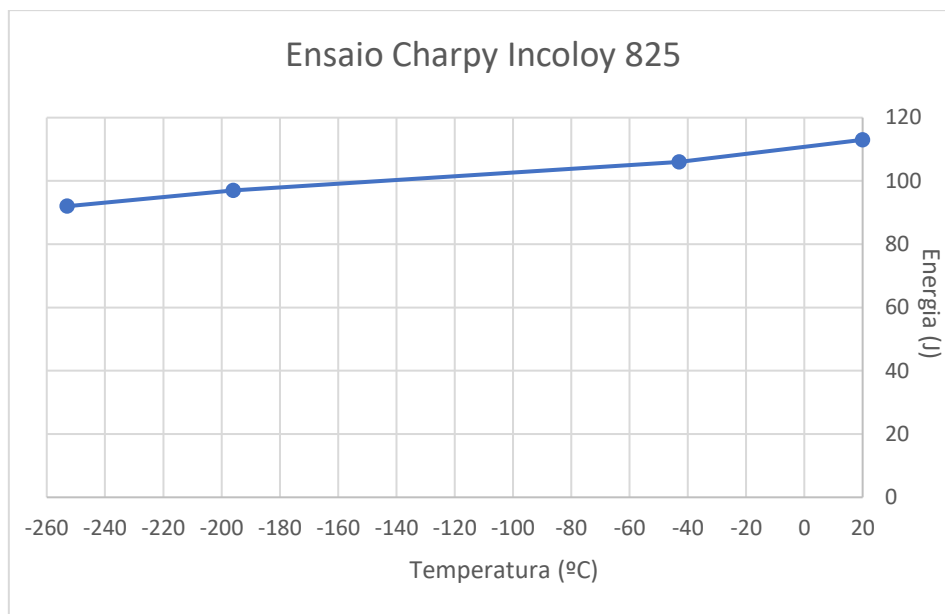


Figura 17 - Propriedades mecânicas em função da temperatura, da liga Incoloy 825 [25]

O gráfico da figura 18 traduz o resultado do ensaio Charpy, desde -253°C até à temperatura ambiente (20°C). A resistência ao impacto da liga é considerada muito boa, ou seja, a variação da energia absorvida no impacto não é muito afetada pela temperatura, apresentando um valor considerado elevado [6, 25].



*Figura 18 - Energia absorvida no ensaio de Charpy a diferentes temperaturas (adaptado) [25]*

### 2.1.2.1. Tratamentos térmicos de solubilização e envelhecimento

Para atingir as propriedades requeridas, (tabela 4, pag.20), a norma ASTM A494 sugere um tratamento de solubilização a uma temperatura mínima de 1150°C, seguido de um arrefecimento em água [3].

Atendendo a que esta liga foi já estudada anteriormente na âmbito de trabalhos realizados na Ferespe [1, 2, 30], é possível estabelecer o ciclo de solubilização que origina melhores propriedades mecânicas: 1200°C durante 4 horas. A temperatura de 1150°C não é suficiente para promover a dissolução total de todas as fases indesejáveis do estado *as-cast* [1].

A microestrutura expectável para a condição mais favorável (1200°C/4h), pode ver observada na figura 19. É possível observar: nitretos de titânio (dourado), carbonetos de Nb e/ou Ti (a cinzento) e a fase  $\delta$  acicular (a escuro). No interior dos nitretos, observam-se óxidos que supostamente contribuíram para a sua formação, servindo como agentes de nucleação [1].

## Processamento por fundição ligas Ni-Cr

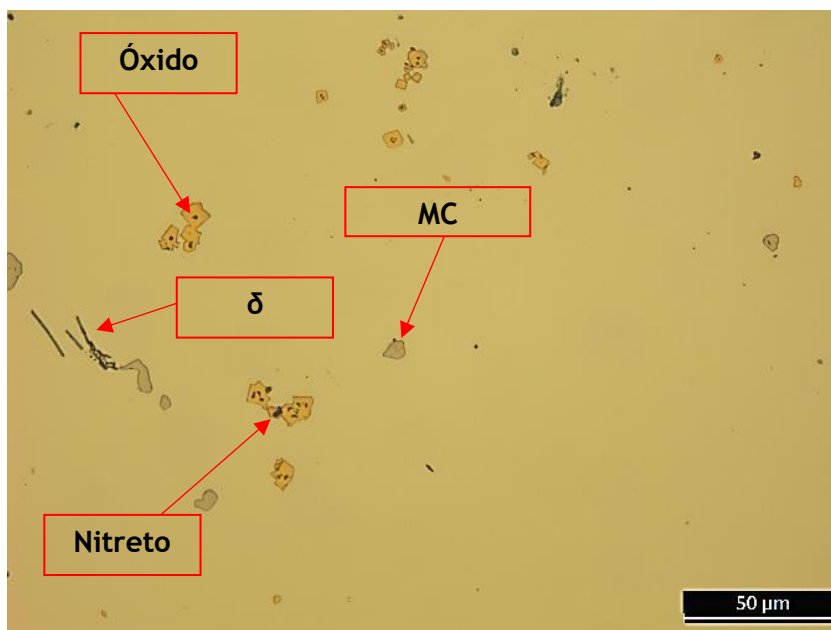


Figura 19 - Microestrutura da liga CU5MCuC solubilizada a 1200°C/4h [1].

Para além da solubilização, a norma ASTM A494 sugere um tratamento térmico de envelhecimento entre 940 e 990°C, seguido de um arrefecimento em água ou suficientemente rápido para atingir as propriedades mínimas requeridas apresentadas na tabela 4 [3].

Tabela 4 - Propriedades mecânicas mínimas para a liga CU5MCuC, segundo a norma ASTM A494 [3]

$R_m$ (MPa)	$R_{p0,2}$ (MPa)	A (%)
520	240	20

Em estudos anteriores [1], o ciclo térmico que originou melhores propriedades mecânicas foi 900°C/ 0,5h, obtendo-se uma resistência mecânica igual a 527 MPa ( $R_m$ ) e 257 MPa ( $R_{p0,2}$ ) e um alongamento igual a 37 %. Um estágio maior (13h) a esta temperatura deu origem à fase  $\delta$  acicular, baixando o alongamento para 21% (próximo do limite requerido pela norma) e a estrição de 52 para 26% [1].

Noutro estudo [31], realizou-se o envelhecimento de amostras de Incoloy 825 a 870°C, entre 1 e 264 horas, com o objetivo de estudar a evolução da forma, do tamanho e da composição dos precipitados (ricos em Ti e Cr). Após envelhecimento, foram observados carbonetos do tipo  $M_{23}C_6$ , formados nas fronteiras de grão das superligas. Verificou-se que o tamanho mínimo dos precipitados se mantêm quase



constante e que acima das 100 horas de envelhecimento, não há aumento do tamanho, como se pode verificar na figura 20 [31].

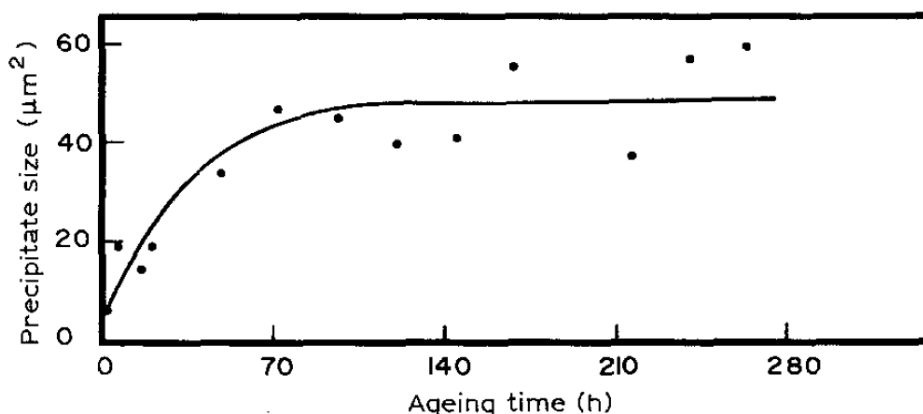


Figura 20 - Tamanho máximo dos precipitados vs tempo de envelhecimento [31]

Outros autores [32] estudaram a influência do tempo de envelhecimento a  $600^\circ\text{C}$  na dureza da liga. Neste caso o pico de dureza surgiu ao fim de 434 h, seguido de um decréscimo de dureza. Nestes tratamentos, ocorreu a precipitação de carbonetos do tipo  $\text{M}_{23}\text{C}_6$ , preferencialmente nas fronteiras de grão. A precipitação de  $\gamma'$  exige um teor de Al+Ti num total de 2 % [32].

## 2.2. Métodos de vazamento convencionais para superligas de níquel

Ao longo dos anos de produção de superligas de Ni houve uma evolução na quantidade de elementos de liga adicionados e, como consequência, foram estudadas formas mais eficazes de efetuar a fusão e vazamento das superligas [33].

Para prevenir a oxidação de elementos de liga, tais como Al, Ti e Zr, atualmente as ligas são vazadas sob vácuo, num processo denominado indução sob vácuo (*Vacuum Induction Melting*). Além disso, este processo é útil para a evaporação de elementos tóxicos como o Pb e o Se, que reduzem significativamente as propriedades das ligas. Funciona também como uma mais valia na remoção de H [10, 34].

O teor de O e N no banho está relacionado diretamente com o material que constitui a carga, e com as reações que podem ocorrer entre o metal e a atmosfera

## **Processamento por fundição ligas Ni-Cr**

enquanto este é fundido. Logo, neste processo, é comum fundir em primeiro lugar elementos menos reativos (Ni, Co, etc.) e só após desoxigenação são adicionados os elementos reativos, para evitar formação de óxidos e nitretos [34].

Embora este seja o método atualmente mais utilizado, há estudos [35] sobre a superliga Haynes 282 que sugerem a sua elaboração num forno de indução sob proteção gasosa (sem vácuo) e usando um desoxigenante à base de NiMg, capaz de reduzir o teor de O para três vezes menos do que o teor numa liga que foi fundida sem qualquer tipo de proteção gasosa [35].

## Capítulo III - Materiais e procedimento experimental

### 3.1. Fusão e vazamento

Foram realizados na empresa quatro vazamentos num forno de indução de 60 kg; dois da liga Cu5MCuC 2018 e dois da CW6MC 2018. Durante a fusão destas ligas foram retiradas amostras para o controlo da composição química por espectrometria de emissão atómica. Quando foi necessário acertar a composição química para corresponder com a composição proposta (tabela 5), fizeram-se as adições necessárias ao banho. Durante a fusão o banho foi protegido com um gás inerte. Na mesma tabela 5 estão também apresentadas as composições químicas de estudos anteriores e respetivas normas.

As composições químicas das ligas Cu5MCuC 2018 e CW6MCuC 2018 foram propostas com base em estudos anteriores [1,2], apenas alterando significativamente o teor dos elementos realçados na tabela 5. Para a liga CW6MC, foi proposto um menor teor de Fe, visto que o teor deste elemento excedia a norma e é um potenciador da fase Laves (frágil). Já na liga Cu5MCuC, aumentou-se o teor de Ni, pois encontrava-se junto ao limite inferior requerido, podendo ser a razão de não se observar  $\gamma''$  na liga estudada anteriormente. Para as duas ligas, o Al e Ti foram adicionados para promover a precipitação de  $\gamma''$  ( $\text{Ni}_3(\text{Nb}, \text{Ti}, \text{Al})$ ).

## Processamento por fundição ligas Ni-Cr

*Tabela 5 - Composição química proposta para as ligas CW6MC e Cu5MCuC e composição química das ligas estudadas anteriormente (% massa atômica)*

C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Mo	Cu	Nb	Fe	Ti	Al
<b>CW6MC (Norma)</b>												
0,06	≤ 1	≤ 1	≤ 0,015	≤ 0,015	20,0-23,0	Restante	8,0 - 10,0	-	3,1-4,5	≤ 5	-	-
<b>CW6MC 2018 (Proposta)</b>												
0,03	0,5	0,5	<0,010	<0,010	22,3	58,0	8,65	-	4,1	4,5-5	0,4	0,4
<b>CW6MC (2017)</b>												
0,03	0,26	0,5	0,010	0,010	23,6	56,1	8,5	0,05	4,1	5,1	0,4	0,3
<b>CW6MC (2016)</b>												
0,03	0,65	0,5	0,010	0,010	21,0	61,0	8,2	0,04	3,3	5,1	0,1	Resid.
<b>Cu5MCuC (Norma)</b>												
<0,050	<1,00	<1,00	<0,030	<0,020	19,5 - 23,5	38,0 - 44,0	2,5-3,5	1,5 - 3,5	0,6 - 1,2	Rest.	-	-
<b>Cu5MCuC (2016)</b>												
0,046	0,80	0,49	<0,010	<0,010	23,0	39,0	3,3	3,09	1,1	28,8	Resid.	Resid.
<b>Cu5MCuC 2018 (Proposta)</b>												
0,04	0,50	0,50	<0,010	<0,010	23,0	43,0	3,0	3,00	1,0	24,7	1,0	0,2

### 3.1.1. Ensaio de fluidez

Foi realizado um ensaio de fluidez em espiral de modo a obter informações sobre a fluidez da liga. O metal foi vazado para uma moldação de areia autossecativa com uma cavidade em espiral, com uma secção circular de 15 mm de diâmetro e 2500 mm de comprimento. Na figura 21 é possível observar o macho da espiral. Para cada vazamento foi realizado 1 ensaio e registada a temperatura de vazamento.



*Figura 21 - Exemplo de uma espiral, e respetivo macho utilizado na cavidade da moldação*

### **3.1.2. Produção de provetes em carapaça cerâmica e em moldação de areia autosssecativa**

Os provetes foram vazados, nas condições referidas na tabela 6, em forma de tarugos cilíndricos de 30 mm de diâmetro e 250 mm de comprimento (moldação de areia autosssecativa) e na forma de provetes de tração cilíndricos de 20 mm de diâmetro e 220 mm de comprimento (carapaças cerâmicas (zircão) pré-aquecidas a 850°C). As imagens correspondentes à geometria dos provetes estão apresentadas na figura 22.

## Processamento por fundição ligas Ni-Cr



Figura 22 - Provetes obtidos por: (a) moldação de areia autosssecativa e (b) carapaça cerâmica (investment casting)

Para cada liga houve duas fusões, sendo que um dos vazamentos foi realizado diretamente do forno para a moldação. Os outros foram realizados para colher, previamente aquecida, e de seguida para as moldações. As temperaturas de vazamento foram registadas (tabela 6).

Tabela 6 - Temperaturas e condições de vazamento

Liga	Cu5MCuC 2018			CW6MC 2018		
	1ª Fusão	2ª Fusão		1ª Fusão	2ª Fusão	
Temperatura forno (°C)	-	1510	-	1540	-	-
Temperatura colher (°C)	1520	-	1520	-	1490	1450
Moldação	Areia	Areia	Carapaça cerâmica	Areia	Carapaça cerâmica	Areia
Vazamento	Indireto	Direto	Indireto	Direto	Indireto	Indireto

## 3.2. Tratamentos térmicos

### 3.2.1. Tratamentos térmicos da liga Cu5MCuC

Tendo por base os estudos realizados anteriormente [1, 2], realizou-se uma solubilização a 1200°C durante 4 horas, seguida de um envelhecimento a 900°C durante 0,5 e 2 h. Os tarugos foram colocados no forno à temperatura ambiente e

## Processamento por fundição ligas Ni-Cr

aquecidos, a uma taxa de 250°C/h, até à temperatura de estágio e posteriormente arrefecidos em água (ver tabela 7).

*Tabela 7 - Tratamentos térmicos realizados para a liga Cu5MCuC*

Temperatura solubilização (°C)	Tempo (h)	Arrefecimento	Temperatura envelhecimento (°C)	Tempo(h)	Arrefecimento
1200	4	Água	900	0,5	Água
				2	Água

### 3.2.2. Tratamentos térmicos da liga CW6MC

Tendo por base os estudos empreendidos anteriormente [1, 2], realizou-se uma solubilização a 1200°C durante 1 e 2 horas. Na tabela 8 expõem-se os tratamentos realizados. Os tarugos foram colocados no forno à temperatura ambiente e aquecidos a uma taxa de 250°C/h, até à temperatura de estágio e posteriormente arrefecidos em água

*Tabela 8 - Tratamentos térmicos realizados para a liga CW6MC*

Temperatura solubilização (°C)	Tempo (h)	Arrefecimento
1200	1	Água
	2	

### 3.3. Ensaios de dureza

Foram realizados ensaios de dureza Rockwell B (HRB), com uma esfera de aço de diâmetro 1,587 mm e com uma carga de 100 kgf, em todas as amostras (*as-cast*, solubilizadas e envelhecidas), tendo-se realizado 10 ensaios sobre cada amostra.

### 3.4. Ensaio de tração

Para todas as condições, exceto solubilizado na liga Cu5MCuCr, realizaram-se ensaios de tração sobre provetes normalizados de acordo com a norma EN ISO 6892-1, tendo-se ensaiado 2 provetes por cada condição.

### 3.5. Preparação metalográfica e análise microestrutural

A preparação metalográfica foi executada em amostras recolhidas de provetes através de corte com disco abrasivo de SiC.

O polimento das amostras foi dividido na fase de desbaste, utilizando a sequência de lixas de SiC 180, 320, 600 e 1000 mesh, e na fase de acabamento, utilizando panos com suspensão de 6 e 1  $\mu\text{m}$  e sílica coloidal 0,06  $\mu\text{m}$ . Entre panos, as amostras foram limpas com etanol em ultrassons.

O ataque realizado para revelar a microestrutura foi o ataque eletrolítico em solução de 100 mL de  $\text{H}_2\text{O}$  e 10 g de ácido oxálico.

A análise microestrutural foi realizada recorrendo a microscopia ótica, com um software de análise de imagem (Leica LAS V4.8), e a microscopia de eletrónica de varrimento (SEM) com microanálise por raios-X (EDS).



## Capítulo IV -Análise e discussão de resultados

### 4.1. Composição química e fluidez da liga Cu5MCuC

A composição final da liga é ligeiramente diferente da composição proposta (ver tabela 9). É importante notar que, para as duas fusões realizadas, ambas tiveram proteção gasosa com gás inerte, ou seja, o contacto do banho com a atmosfera foi minimizado.

*Tabela 9 - Composição química proposta e a obtida nas duas fusões da liga Cu5MCuC*

C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Mo	Cu	Nb	Fe	Ti	Al
<b>Cu5MCuC 2018 (Proposta)</b>												
0,04	0,50	0,50	<0,01	<0,01	23,0	43,0	3,0	3,0	1,00	24,7	1,00	0,2
<b>Cu5MCuC 2018 (1ª Fusão)</b>												
0,014	0,53	0,57	<0,01	<0,01	25,4	41,5	2,7	3,1	0,96	24,4	0,94	0,1
<b>Cu5MCuC 2018 (2ª Fusão)</b>												
0,013	0,45	0,52	<0,01	<0,01	23,9	41,4	2,8	3,0	0,95	25,7	1,18	0,3
<b>Cu5MCuC (Norma)</b>												
<0,050	<1,00	<1,00	<0,03	<0,020	19,5 - 23,5	38,0 - 44,0	2,5- 3,5	1,5 - 3,5	0,6 - 1,2	Rest.	-	-

É possível afirmar que as principais diferenças na composição química se devem:

- Na primeira fusão, o teor de Cr foi excedido podendo dever-se ao fato de se ter reduzido a reação do Cr com O devido à proteção gasosa do banho. O C ficou abaixo do proposto. Sendo o C fundamental para a formação de carbonetos, que melhoram as propriedades mecânicas, um teor próximo do limite superior poderia ser benéfico para a liga. O teor

## Processamento por fundição ligas Ni-Cr

de Ni ficou um pouco abaixo do esperado; no entanto, mantêm-se significativamente acima do mínimo requerido pela norma ASTM A494, o que é importante para a formação de  $\gamma'$ .

- Na segunda fusão, procedeu-se ao acerto do teor de Cr. O Fe subiu ligeiramente, talvez devido à heterogeneidade da composição química das cargas. Pode também se dever aos acertos efetuados de outros elementos, em que alguns deles se identificam como ferro-ligas, Fe-Cr ou Fe-Mo. O Al é o último a ser adicionado ao banho, antes do vazamento, e o tempo de espera entre a sua adição e o vazamento influencia o teor final na liga devido à sua elevada volatilidade.

Foi possível analisar (através de um analisador elementar da marca LECO) o teor de N e O presente no metal vazado diretamente e indiretamente (vazado da colher para a moldação). Na tabela 10 estão expostos os resultados da análise efetuada.

*Tabela 10 - Teor de O e N da liga Cu5MCuC para dois métodos de vazamento*

	Cu5MCuC 2018	
	Direto	Indireto
O (%)	0,004	0,012
N (%)	0,014	0,020
Temperatura de Vazamento (°C)	1510	1520

Como seria de esperar, os teores de O e N são mais baixos, no caso do vazamento direto, já que a reação do metal líquido com o ar é reduzida, ao contrário do que acontece quando se transfere o metal para a colher e de seguida da colher para a moldação. Sendo assim, é possível afirmar que um vazamento direto contribui para a diminuição da formação de óxidos e da perda de elementos reativos, tais como o Cr.

Na figura 23 pode-se observar os ensaios de fluidez realizados para as duas fusões. O comprimento das espirais traduz a fluidez do metal líquido. Para a 1ª fusão a 1520°C, o metal percorreu 2084 mm e para a 2ª fusão a 1510°C, 2076 mm. Não há uma variação significativa entre os dois vazamentos (cerca de 0,39%). Isto acontece

## Processamento por fundição ligas Ni-Cr

pois as condições de fusão e vazamento são muito semelhantes (com foco na temperatura de vazamento) que é um dos principais fatores na alteração da fluidez.

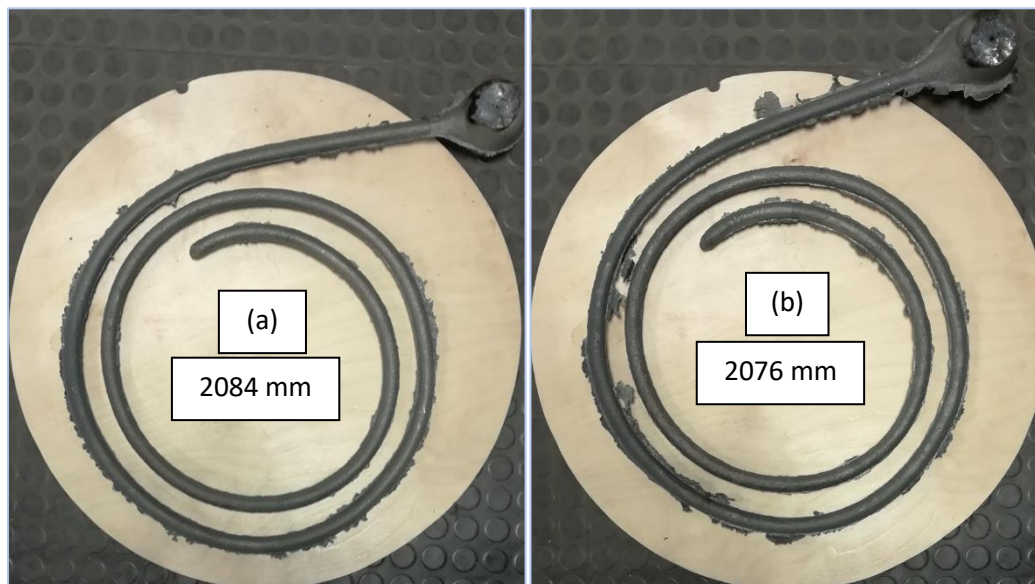


Figura 23 - Resultados do ensaio de fluidez: a) 1ª fusão (1520°C) b) 2ª fusão (1510°C)

### 4.2. Microestrutura da liga Cu5MCuC 2018 no estado *as-cast*

Nas figuras 24 e 25 pode ser observada a microestrutura *as-cast* da liga Cu5MCuC 2018 vazada (direta e indiretamente) na moldação em areia autosssecativa. Podem-se observar precipitados grosseiros da fase eutética Laves e nitretos de Ti e Nb com uma coloração dourada. Em microscopia ótica, não se observaram óxidos isolados; no entanto, de acordo com a bibliografia, é possível que, no interior de alguns nitretos, existam óxidos (Al, Ti) que, serviram de local de nucleação para os nitretos. Foi também possível observar a presença de carbonetos (MC). A identificação dos constituintes foi realizada com base em trabalhos anteriores [1].

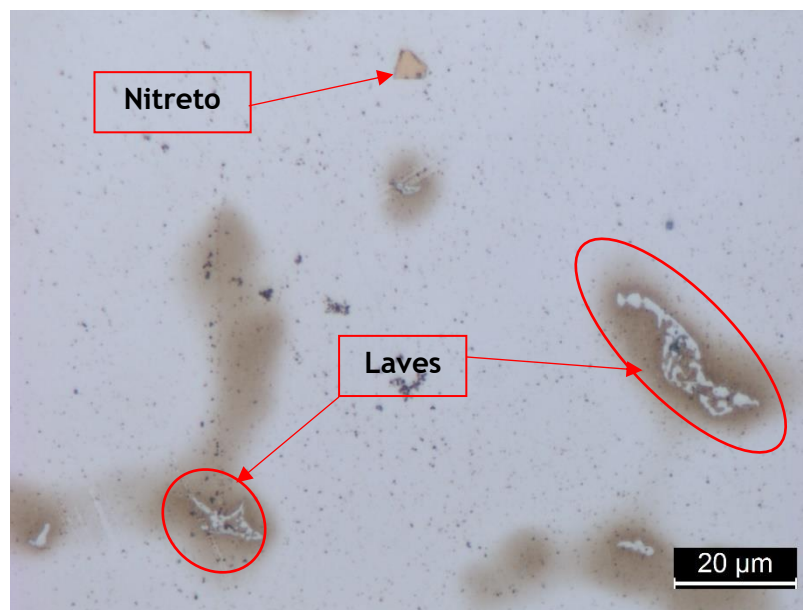


Figura 24 - Microestrutura da liga Cu5MCuC 2018, vazada diretamente do forno para moldações de areia autosssecativa no estado as-cast (2ª fusão).

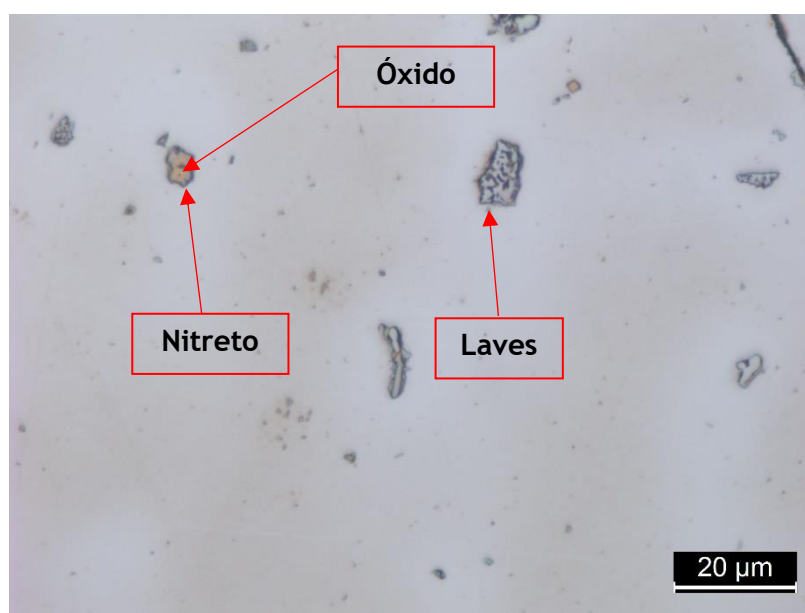


Figura 25 - Microestrutura da liga Cu5MCuC 2018, vazada indiretamente para moldações de areia autosssecativa no estado as-cast (1ª fusão).

Na figura 26 é apresentada uma imagem de microscopia ótica da microestrutura da liga Cu5MCuC 2018 vazada em carapaças cerâmicas pré-aquecidas a 950°C (*investment casting*).

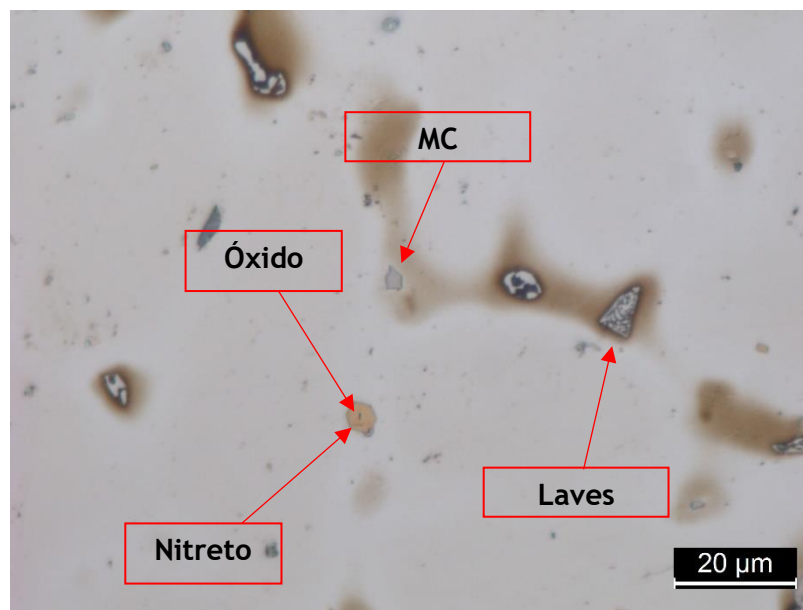


Figura 26 - Microestrutura da liga Cu5MCuC 2018 vazada indiretamente para carapaças cerâmicas no estado *as-cast* (2ª fusão).

### 4.3. Microestrutura da liga Cu5MCuC - solubilizada e envelhecida

Nas figuras 27 a 29 podem ser observadas as microestruturas após tratamento de solubilização (1200°C/4h) e envelhecimento (900°C/0,5 e 2h).

Com o tratamento térmico de solubilização pode-se afirmar que a fase Laves foi dissolvida, mantendo-se na matriz os nitretos já existentes no estado *as-cast*. Parece existirem precipitados muito pequenos (formados no envelhecimento) que não são identificados em microscopia ótica. De acordo com a bibliografia, estas partículas poderão ser carbonetos do tipo  $M_{23}C_6$ ,  $\gamma'$  ou  $\gamma''$ , no entanto não é possível diferenciar as partículas através de microscopia ótica.

Testou-se também o envelhecimento a 900°C/2h. A microestrutura da amostra relativa a este tratamento está exposta na figura 29. As microestruturas, após envelhecimento, não apresentam, em microscopia ótica, diferenças significativas.

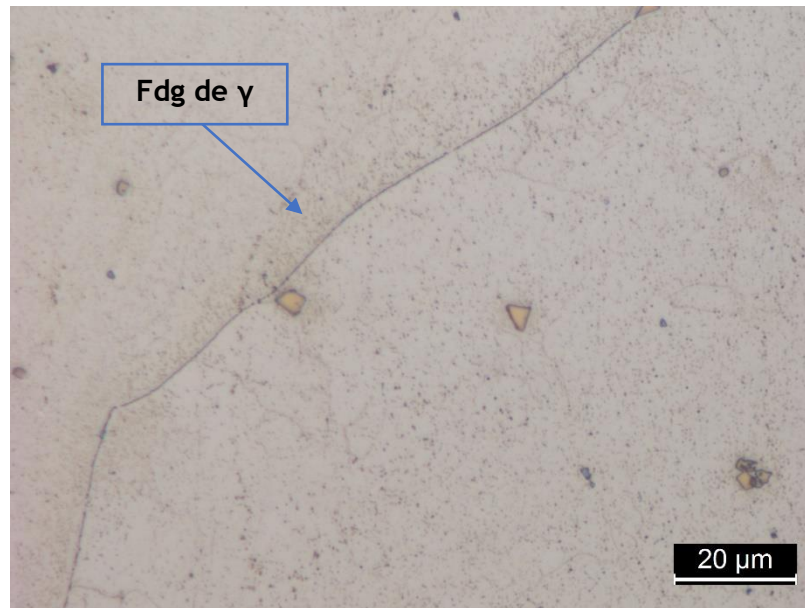


Figura 27 - Microestrutura da liga Cu5MCuC 2018 vazada (indiretamente) para uma moldação de areia autosssecativa, solubilizada e envelhecida ( $1200^{\circ}\text{C}/4\text{h} + 900^{\circ}\text{C}/0,5\text{h}$ ) ( $1^{\text{a}}$  fusão).

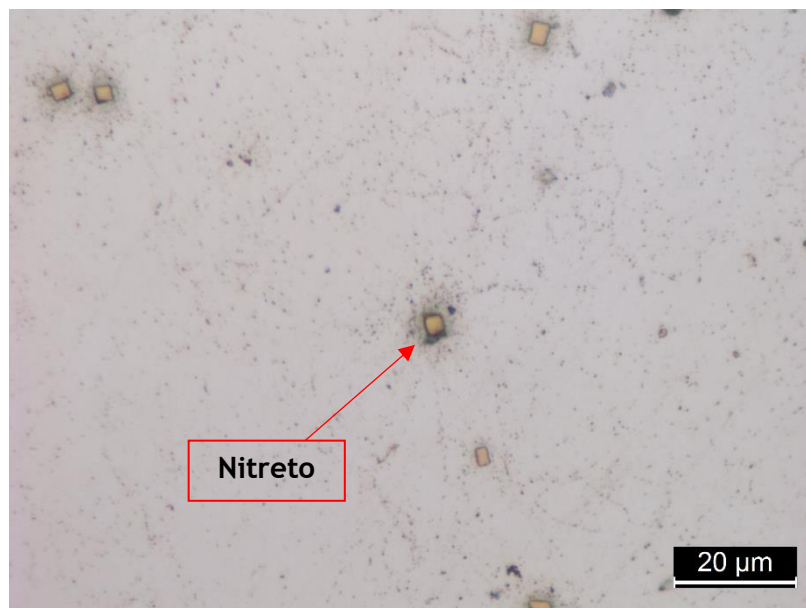


Figura 28 - Microestrutura da liga Cu5MCuC 2018 vazada (indiretamente) para carapaça cerâmica, solubilizada e envelhecida ( $1200^{\circ}\text{C}/4\text{h} + 900^{\circ}\text{C}/0,5\text{h}$ ) ( $2^{\text{a}}$  fusão).



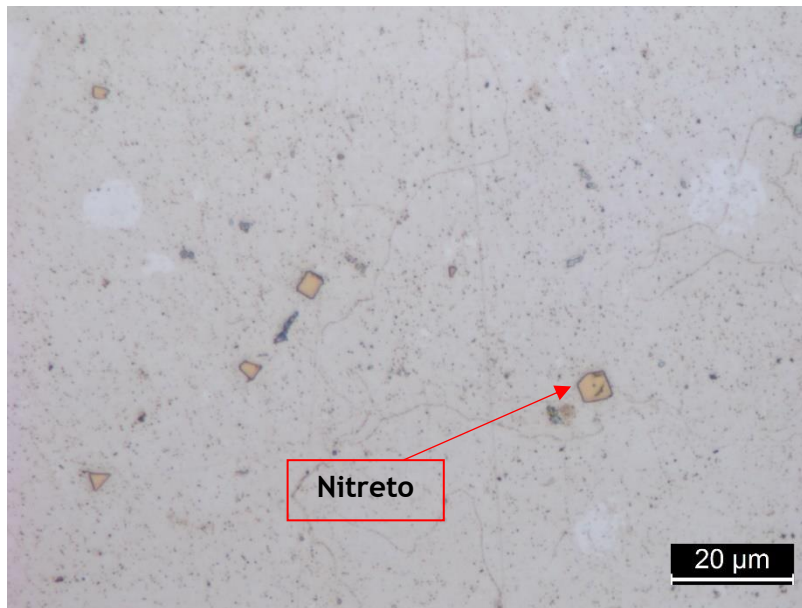


Figura 29 - Microestrutura da liga Cu5MCuC 2018 vazada indiretamente para carapaça cerâmica, solubilizada e envelhecida (1200°C/4h + 900°C/2h) (2ª fusão).

### 4.4. Propriedades mecânicas da liga Cu5MCuC

Observando os valores de dureza da tabela 11, verifica-se que o resultado da 2ª fusão (vazamento direto em areia autosssecativa) é superior à das outras condições. Isto pode ser explicado pelo fato dos teores de Fe, Ti e Al serem superiores neste caso. O Fe, sendo endurecedor (por solução sólida) e potenciador da fase Laves (dura e frágil), pode ser a causa da diferença de dureza entre as amostras.

Tabela 11 - Dureza da liga Cu5MCuC 2018 no estado as-cast

HRB	As-cast		
	Média	Max	Min
2ª fusão em areia (direito)	79	80	77
1ª fusão em areia (indireto)	75	76	74
2ª fusão em carapaça cerâmica (indireto)	77	78	76

Após solubilização e envelhecimento, as mostras apresentam durezas muito semelhantes; em geral todas baixaram ligeiramente atribuindo-se este resultado por

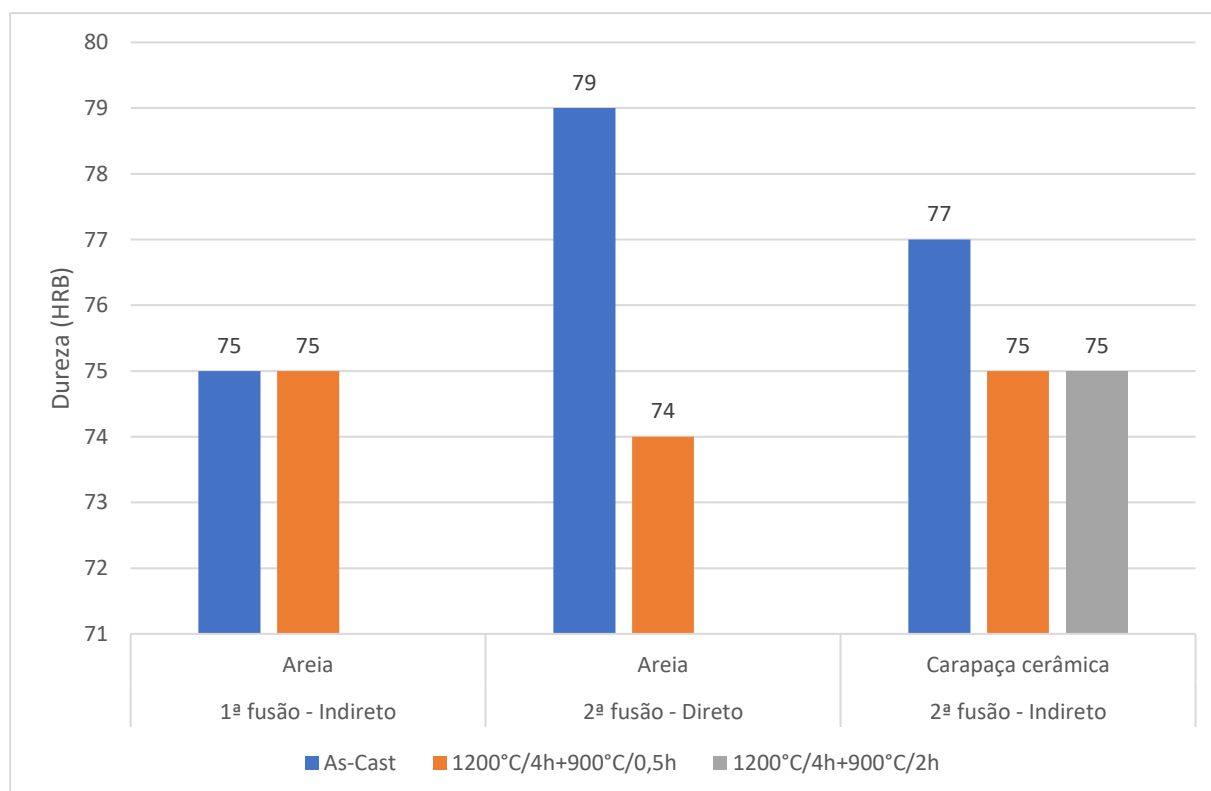
## Processamento por fundição ligas Ni-Cr

um lado à dissolução da fase Laves e por outro à precipitação de fases endurecedoras, tais como carbonetos ou  $\gamma'$ , principal influenciador da dureza. Na tabela 12 estão expostas as durezas após tratamento térmico.

*Tabela 12 - Dureza da liga Cu5MCuC 2018 após solubilização e envelhecimento*

HRB	Tratamento térmico	Média	Max	Min
<b>2ª fusão em areia (direito)</b>	1200°C/4h+900°C/0,5h	74	76	72
<b>1ª fusão em areia (indireto)</b>	1200°C/4h+900°C/0,5h	75	76	73
<b>2ª fusão em carapaça cerâmica (indireto)</b>	1200°C/4h+900°C/0,5h	75	77	74
	1200°C/4h+900°C/2h	75	77	74

Para uma melhor compreensão dos valores de dureza obtidos nas diferentes condições, pode analisar-se o gráfico da figura 30.



*Figura 30 - Comparação de dureza de provetes as-cast e após tratamento térmico da liga Cu5MCuC*



## Processamento por fundição ligas Ni-Cr

Os resultados dos ensaios de tração realizados estão apresentados nas tabelas 13 e 14 e no gráfico da figura 31. O fundo verde apresentado para alguns resultados significa que cumpre a norma ASTM A494, o fundo amarelo significa que cumpre, mas com pouca margem, e o vermelho que não cumpre.

*Tabela 13 - Propriedades mecânicas da liga Cu5MCuC 2018 para a 1ª fusão*

		1ª fusão			
		Indireto (Moldação areia)			
		Norma	Média	Max	Min
<b>As-cast</b>	Rm (MPa)	-	530	535	525
	Rp0,2 (MPa)	-	228	230	225
	Alongamento (%)	-	56	59	54
<b>1200°C/4h + 900°C/0,5h</b>	Rm (MPa)	520	546	554	538
	Rp0,2 (MPa)	240	256	260	252
	Alongamento (%)	20	51	52	51

*Tabela 14 - Propriedades mecânicas da liga Cu5MCuC 2018 para a 2ª fusão*

		2ª fusão			
		Direto (Moldação areia)			
		Norma	Média	Max	Min
<b>1200°C/4h + 900°C/0,5h</b>	Rm (MPa)	520	543	546	540
	Rp0,2 (MPa)	240	251	251	250
	Alongamento (%)	20	51	53	49
		Indireto (Carapaça cerâmica)			
<b>As-cast</b>	Rm (MPa)	-	494	498	491
	Rp0,2 (MPa)	-	241	243	239
	Alongamento (%)	-	30	30	29
<b>1200°C/4h + 900°C/0,5h</b>	Rm (MPa)	520	492	507	477
	Rp0,2 (MPa)	240	249	250	249
	Alongamento (%)	20	35	38	31
<b>1200°C/4h + 900°C/2h</b>	Rm (MPa)	520	521	529	513
	Rp0,2 (MPa)	240	251	252	250
	Alongamento (%)	20	39	43	35

## Processamento por fundição ligas Ni-Cr

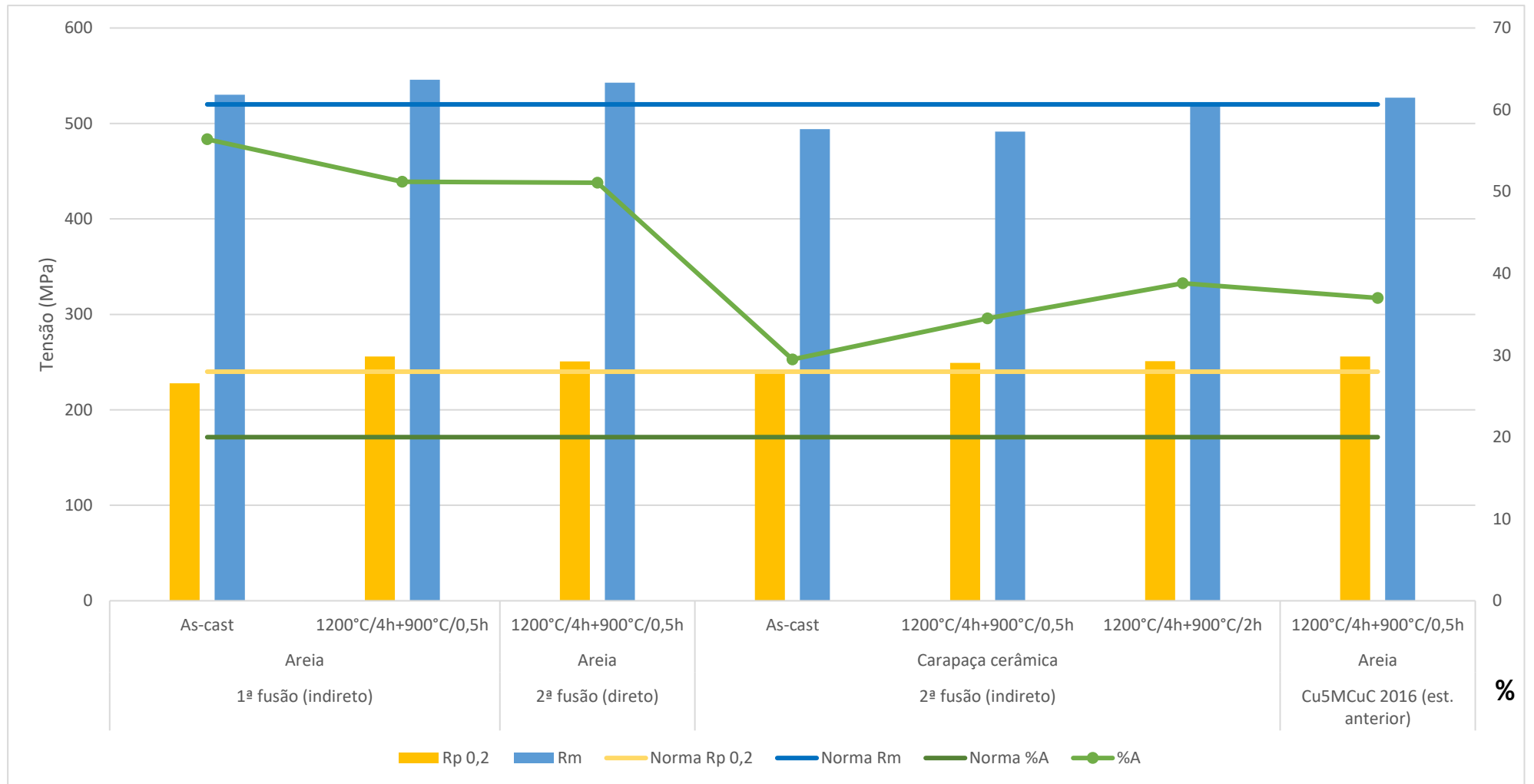


Figura 31 - Resultados dos ensaios de tração realizados sobre provetes da liga Cu5MCuC e comparação com estudos anteriores

Os resultados dos ensaios de tração no estado *as-cast* e após tratamento térmico permitiram verificar que o tratamento de solubilização e envelhecimento provocou uma melhoria nos valores de  $R_{p0,2}$  e  $R_m$ . É de notar que a liga vazada apresenta um alongamento muito acima do esperado.

Os provetes vazados em areia autosecativa e tratados termicamente cumpriram a norma, independentemente de o vazamento ter sido feito diretamente ou não. As propriedades mecânicas melhoraram em relação a estudos anteriores (Cu5MCuC 2016), embora não significativamente. A principal diferença verifica-se no alongamento que passou de 37 % para cerca de 51 %, o que pode ser explicado pelo facto de não estar presente a fase  $\delta$  (frágil) na matriz da liga Cu5MCuC 2018, ou carbonetos do tipo MC (como é referido em estudos anteriores [1]). De referir que o rácio  $(Al+Ti)/Nb$  é maior nesta liga do que na liga Cu5MCuC 2016, atrasando a formação da fase  $\delta$ .

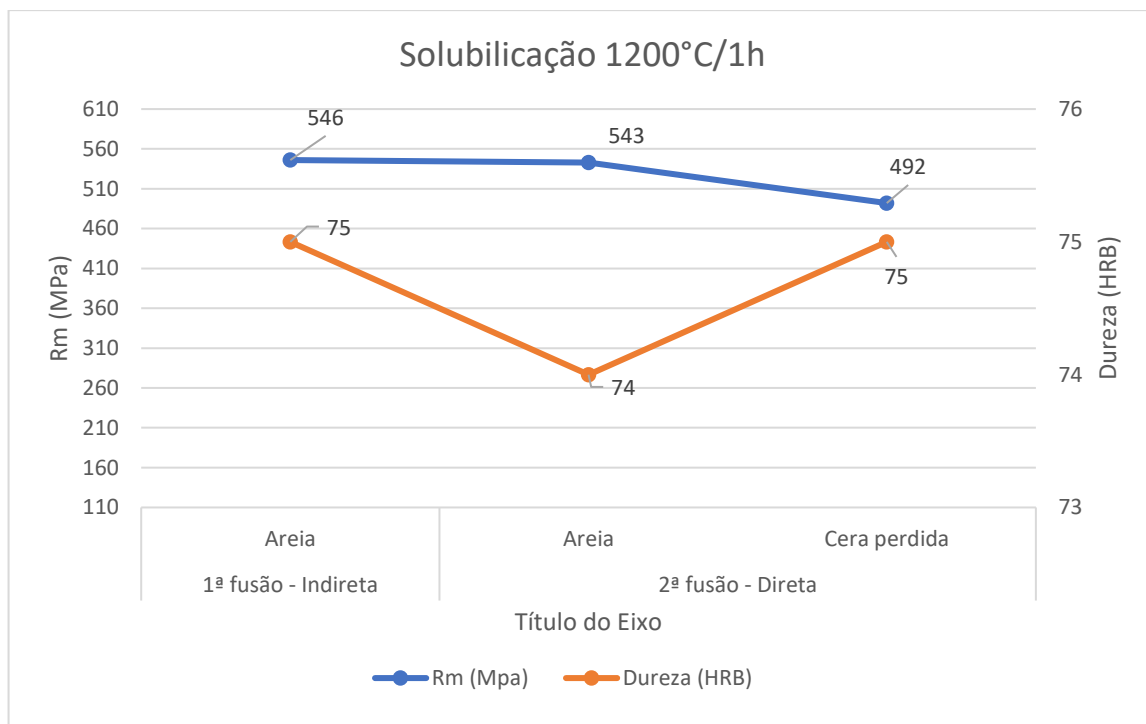
Nenhum dos provetes vazados em carapaça cerâmica cumpriu a norma. Este problema poderia ser explicado pela existência de defeitos internos, apesar de em radioscopia, não se ter observado defeitos internos superiores a 0,625 mm. Durante o ensaio de tração, e logo na zona de deformação elástica, começaram a aparecer fissuras na superfície do provete. Uma possível explicação é a maior velocidade de arrefecimento que pode ter originado tensões de tração elevadas na superfície do provete devido ao elevado gradiente térmico. Na figura 32 é possível observar essas fissuras (setas vermelhas) aquando do ensaio.



*Figura 32 - Aparecimento de fissuras (setas vermelhas) durante o ensaio de tração de provetes vazados em carapaças cerâmicas*

Na figura 33 é possível analisar a relação entre a dureza e a resistência mecânica ( $R_m$ ) da liga Cu5MCuC 2018 para diferentes condições de vazamento, após solubilização e envelhecimento. Para as ligas vazadas em areia autosssecativa, a evolução da resistência mecânica acompanha a evolução da dureza. No entanto, e confirmando a existência de algum tipo de defeito, o mesmo não acontece com a liga vazada em carapaças cerâmicas, ou seja, a dureza não acompanha a resistência mecânica da liga.

## Processamento por fundição ligas Ni-Cr



*Figura 33 - Relação entre dureza (HRB) e a resistência mecânica (Rm) da liga Cu5MCuC 2018 para diferentes condições de vazamento, após solubilização e envelhecimento.*

Em resumo, os melhores resultados de propriedades mecânicas são relativos à primeira fusão, e vazamento indireto para moldação de areia autosssecativa, seguido de solubilização 1200°C/4h e envelhecimento 900°C/0,5h: ((Rm: 545,9 MPa (> 520 MPa); Rp0,2: 256 MPa (> 240 MPa); A: 51,2 % (> 20 %)). Embora este seja o melhor resultado, o vazamento direto para moldação de areia autosssecativa mostrou resultados muito próximos.

#### 4.5. Composição química e fluidez CW6MC

A composição final das amostras relativas aos dois vazamentos para a liga CW6MC é ligeiramente diferente da composição química proposta. É possível consultar o teor dos elementos químicos na tabela 15. É de notar que a proteção gasosa com gás inerte foi também usada para esta liga nas duas fusões.

*Tabela 15 - Composição química proposta e obtida nas duas fusões da liga CW6MC*

C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Mo	Cu	Nb	Fe	Ti	Al
<b>CW6MC 2018 (Proposta)</b>												
0,03	0,50	0,50	<0,010	<0,010	22,3	58,0	8,65	-	4,1	4,5-5	0,4	0,4
<b>CW6MC 2018 (1ª Fusão)</b>												
0,031	0,47	0,43	0,008	0,003	22,5	58,4	7,49	0,31	4,0	5,5	0,3	0,2
<b>CW6MC 2018 (2ª Fusão)</b>												
0,027	0,3	0,42	0,009	0,002	23,1	58,8	8,09	0,05	3,9	4,3	0,4	0,3
<b>CW6MC (Norma)</b>												
0,06	≤ 1	≤ 1	≤ 0,015	≤ 0,015	20,0-23,0	Restante	8,0 - 10,0	-	3,1-4,5	≤ 5	-	-

A diferença na composição química em relação ao proposto não foi acentuada, havendo, no entanto, alguns desvios:

- Na primeira fusão, o teor de Mo encontra-se abaixo do esperado e do requerido pela norma ASTM A494 (8 a 10 %); sendo o Mo um endurecedor por solução sólida, esta situação pode condicionar a resistência mecânica da liga. Por outro lado, a resistência a ambientes corrosivos severos pode também ficar comprometida atendendo ao menor valor. Salienta-se que o acerto do Mo não é fácil, pois este é adicionado na forma de ferro-liga (70% Mo, 30% Fe); logo uma adição de Mo traduz-se num aumento do teor de Fe. Outro valor afastado do proposto é o do

## Processamento por fundição ligas Ni-Cr

teor de Fe, podendo-se atribuir à contaminação do forno e da colher na sequência de vazamentos anteriores.

- Na segunda fusão, o elemento mais afastado do teor proposto é o Si, o que pode reduzir a formação de carbonetos e fase Laves. O teor de Fe diminui devido à “limpeza” que a primeira fusão proporcionou. O teor de Cr ficou ligeiramente acima do objetivo, o que permite afirmar que a proteção gasosa foi eficaz evitando a perda de Cr pela reação com o oxigénio.

Na tabela 16 estão apresentados os valores dos teores em O e N. É possível afirmar, que o método de vazamento e a temperatura de fusão condicionam o teor de O presente no banho. Relativamente a vazamentos realizados em trabalhos anteriores (CW6MC 2016), o teor de O passou a ser 10 vezes menor. O fato de se vazarem diretamente reduz para mais de metade o teor de O, ou seja, existe menos possibilidade de reação do oxigénio com os vários elementos de liga presentes. A proteção gasosa e o método de vazamento não influenciam o teor de N da liga.

*Tabela 16 - Teor de O e N da liga CW6MC para dois métodos de vazamento*

	CW6MC 2018	
	Direto	Indireto
O (%)	0,004	0,010
N (%)	0,036	0,036
Temperatura de Vazamento (°C)	1540	1450

Quanto à fluidez, considera-se que a diferença da temperatura de vazamento do 1ª para o 2ª vazamento (40°C) traduziu-se numa diferença do comprimento das espirais (ver figura 34). A espiral da 1ª fusão tem um comprimento de 1678 mm e a espiral da 2ª fusão um comprimento de 1493 mm, o que corresponde a uma diferença de 11 %. É possível afirmar que uma redução de 40°C na temperatura de vazamento resulta numa liga com menor fluidez, o que pode introduzir mais defeitos internos na peça.

## Processamento por fundição ligas Ni-Cr

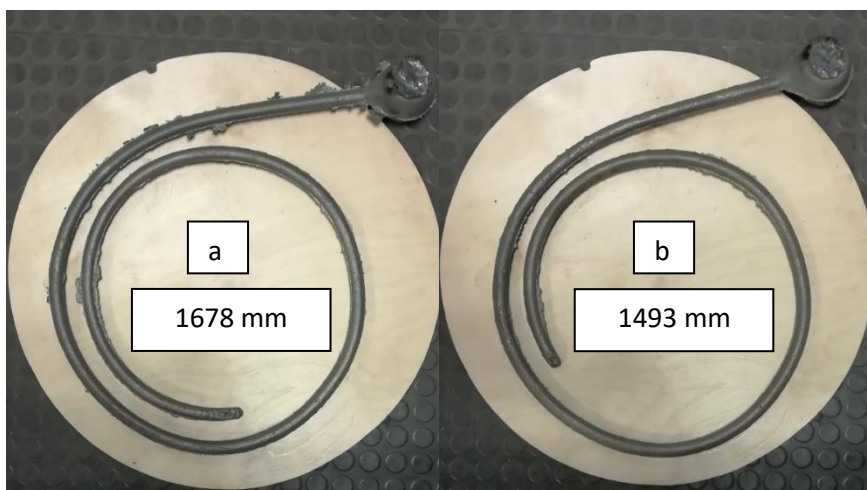


Figura 34 - Produto do ensaio de fluidez da liga CW6MC 2018: a) 1ª fusão (1490°C), b) 2ª fusão (1450°C)

No gráfico da figura 35 apresentam-se os resultados de fluidez das duas ligas (Cu5MCuC 2018 e CW6MC 2018) em função da temperatura. De acordo com o gráfico e assumindo que a relação (temperatura vs comprimento) é linear, parece que a liga Cu5MCuC 2018 é menos sensível à variação de temperatura do que a liga CW6MC 2018, talvez devido à sua menor densidade  $8,2 \text{ g/cm}^3$  e ao fato da sua temperatura de vazamento estar mais afastada da temperatura de *liquidus*. Refira-se que a liga CW6MC possui uma densidade de  $8,6 \text{ g/cm}^3$ .



## Processamento por fundição ligas Ni-Cr

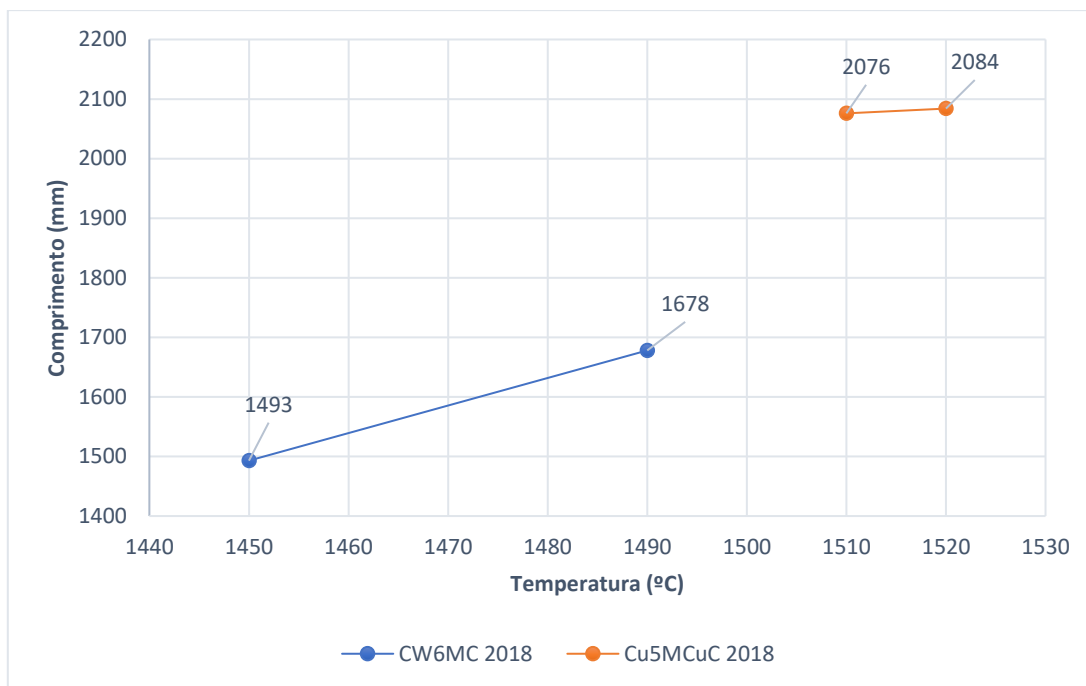


Figura 35 - Comprimento das espirais do ensaio de fluidez em função da temperatura de vazamento para as duas ligas estudadas

### 4.6. Microestrutura da liga CW6MC 2018 no estado *as-cast*

As microestruturas do estado *as-cast* da liga vazada em areia autosssecativa (vazamento direto, 2ª fusão e vazamento indireto, 1ª fusão) e em carapaça cerâmica (vazamento indireto, 1ª fusão) estão apresentadas nas figuras 36, 37 e 38, respetivamente. Na microestrutura é possível observar fase Laves (contorno negro, lamelar) e nitretos (dourado). As partículas reveladas na microestrutura foram identificadas por SEM/EDS (figura 39).

## Processamento por fundição ligas Ni-Cr



Figura 36 - Microestrutura da liga CW6MC 2018, vazada diretamente para moldações de areia autosssecativa, no estado as-cast (1ª fusão).

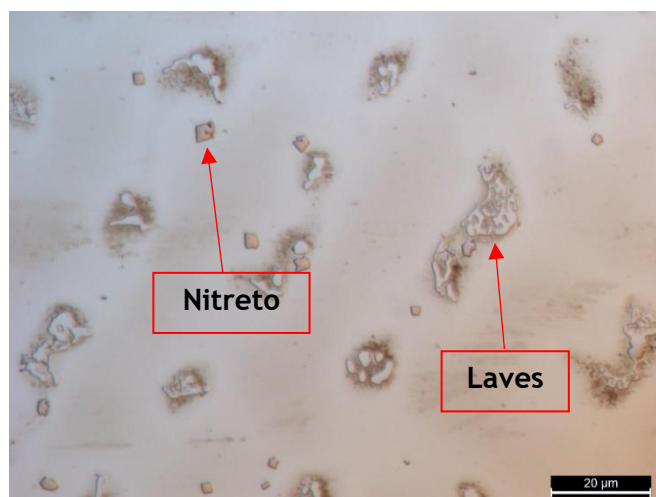


Figura 37 - Microestrutura da liga CW6MC 2018, vazada indiretamente para moldações de areia autosssecativa, no estado as-cast (2ª fusão).

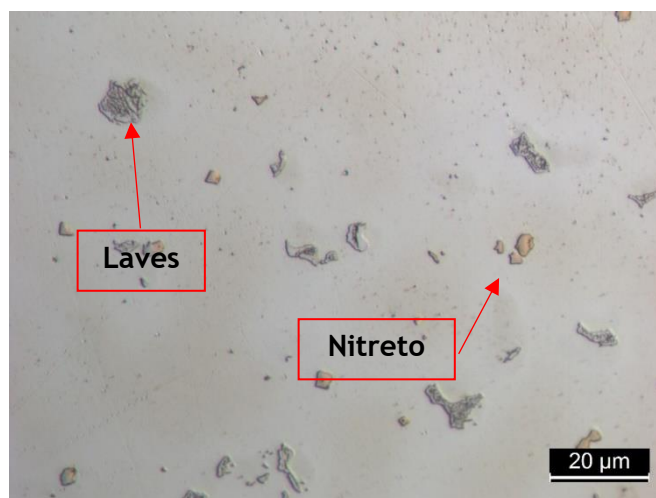
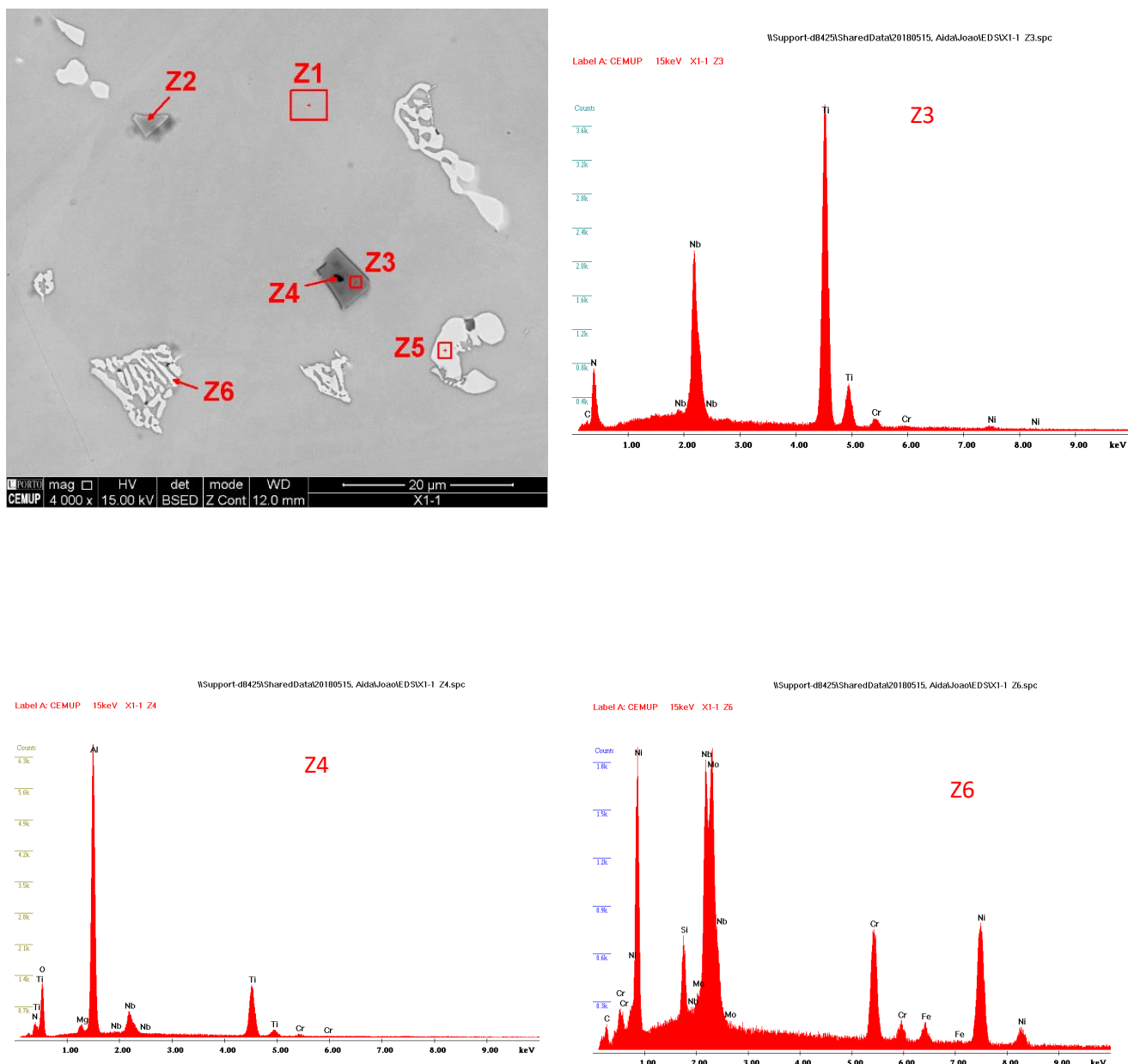


Figura 38 - Microestrutura da liga CW6MC 2018, cast vazada indiretamente para carapaças cerâmicas, no estado as-cast (1ª fusão).

## Processamento por fundição ligas Ni-Cr

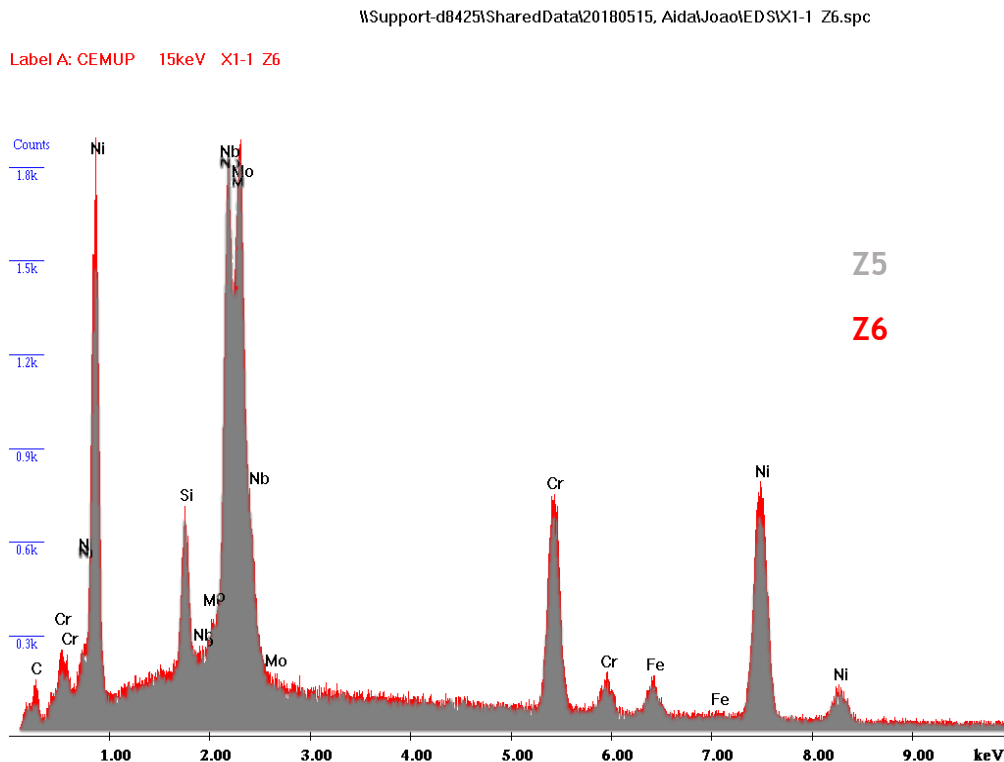


*Figura 39 - Imagem SEM e espectros EDS das fases formadas na microestrutura da liga CW6MC 2018*

Na figura 39, a zona Z1 foi identificada como sendo a matriz da superliga constituída maioritariamente por Ni, contendo também Cr e Mo. Já a zona Z3 foi identificada como sendo um nitreto de Nb e Ti, com um óxido de Al no seu interior (Z4). Como já referido, o óxido no interior serviu de núcleo à formação do nitreto. A fase destacada a branco (Z6) contém vários elementos, tais como, Nb, Mo, Cr, Si e Fe, sendo assim facilmente confirmado que se trata de fase Laves.

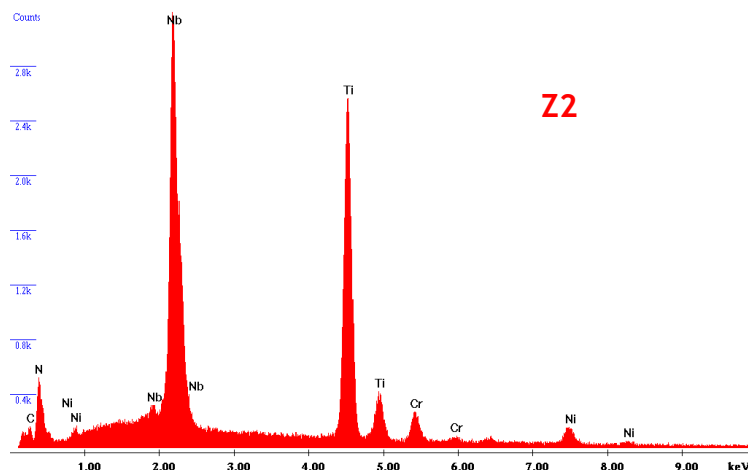
## Processamento por fundição ligas Ni-Cr

Embora a morfologia das fases Z5 e Z6 sejam diferentes, identificaram-se como sendo fase Laves. Sobrepondo os espectros de Z5 e Z6 é possível obter a figura 40. É possível confirmar que os picos das duas zonas identificadas são semelhantes.



*Figura 40 - Espectros EDS dos microconstituintes Z5 e Z6 identificados na figura 39*

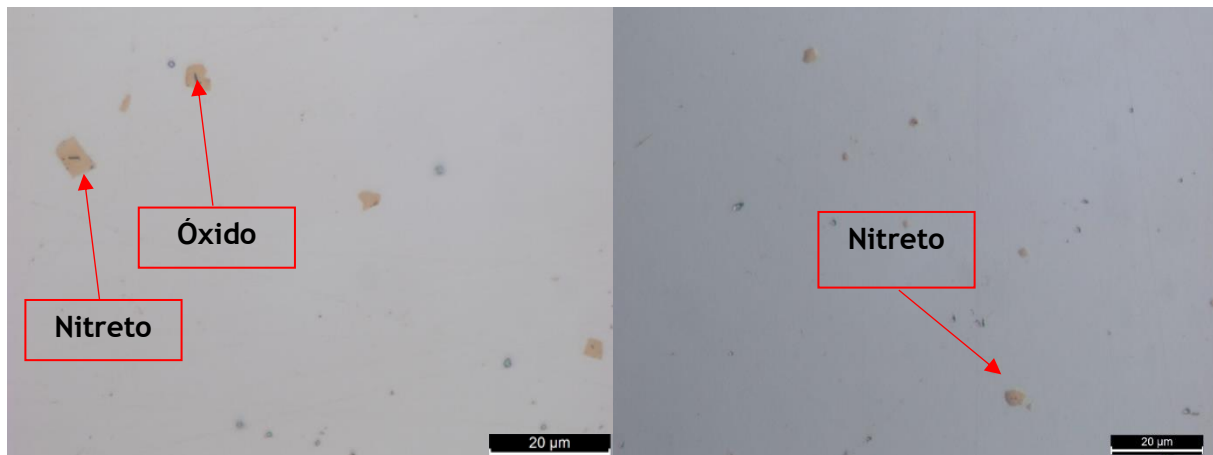
A figura 41 mostra o espectro relativo ao microconstituente Z2, com uma forma triangular. Foi identificado como sendo um nitreto, no entanto, com teores de Nb e Ti maiores do que o nitreto identificado na zona Z3.



*Figura 41 - Espectro EDS da fase Z2 identificada na figura 39*

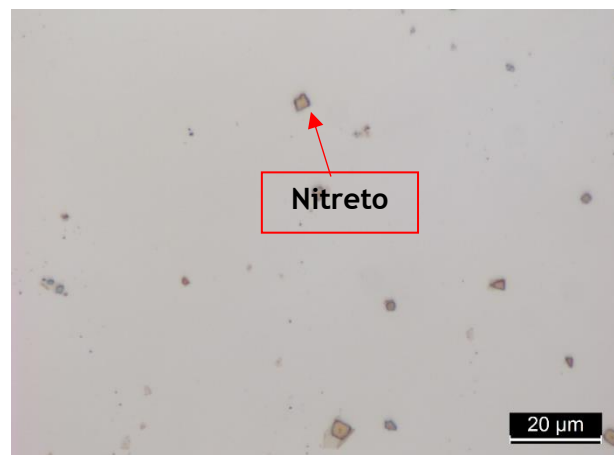
### 4.7. Microestrutura da liga CW6MC 2018 - Solubilizada

Nas figuras 42, 43 e 44 é possível observar as microestruturas da liga CW6MC após solubilização a 1200°C durante 1 e 2 horas. Após solubilização, verificou-se, através de microscopia ótica, que a fase Laves foi dissolvida para as duas condições, destacando-se os nitretos na matriz. Para tempos mais longos de estágio (2 horas), não se verificaram diferenças em comparação com a amostra solubilizada durante 1 hora.

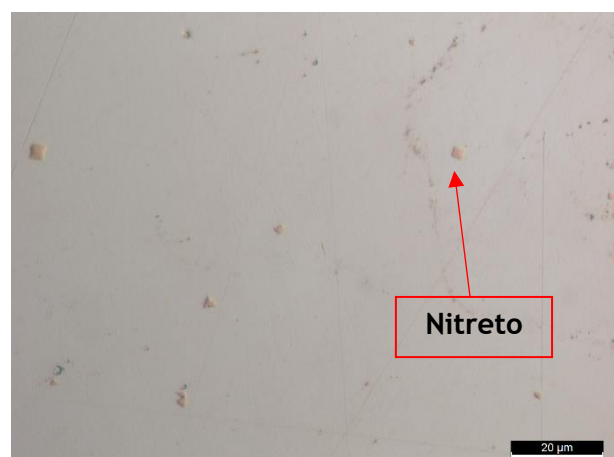


*Figura 42 - Microestrutura da liga CW6MC 2018: (a) vazada diretamente para moldações de areia autossecativa e solubilizada a 1200°C/1h (1ª fusão), e (b) vazada indiretamente para moldações de areia autossecativa e solubilizada a 1200°C/1h (2ª fusão).*

*Figura 43 - Microestrutura da liga CW6MC 2018, vazada indiretamente para carapaças cerâmicas, e solubilizada a 1200°C/1h (1ª fusão)*



*Figura 44 - Microestrutura da liga CW6MC 2018, vazada indiretamente para moldação de areia autossecativa, e solubilizada a 1200°C/2h (2ª fusão).*



Verifica-se que o tamanho médio dos nitretos da amostra que foi vazada indiretamente é menor do que na liga vazada diretamente para moldações de areia autosssecativa apesar da fração de nitretos ser aproximadamente a mesma nos dois casos. Esta situação pode estar relacionada com a maior quantidade de óxidos e, conseqüentemente, maior nucleação de nitretos (mais partículas de menor dimensão). Pode também estar relacionada com a diferença de temperatura entre os dois vazamentos, ou seja, no caso de uma temperatura mais alta, há mais tempo para o crescimento dos nitretos. É de notar que a medição foi feita no estado solubilizado devido ao melhor contraste entre a matriz e os nitretos (pois, no estado *as-cast* há mais erros de medição devido à interferência de fase Laves). Os resultados da medição do tamanho médio dos nitretos para cada uma das condições, encontram-se na tabela 17.

*Tabela 17 - Quantidade e tamanho dos nitretos da liga CW6MC no estado solubilizado (1200°C/1h)*

	Área média dos nitretos ( $\mu\text{m}^2$ )	Fração de nitretos na matriz (%)	Temperatura de vazamento ( $^{\circ}\text{C}$ )
<i>1ª fusão em areia (direito)</i>	20,7	0,2	1540
<i>2ª fusão em areia (indireto)</i>	5,8	0,2	1450
<i>1ª fusão em carapaça cerâmica (indireto)</i>	5,8	0,2	1490

### 4.8. Propriedades mecânicas da liga CW6MC

Na tabela 18 é possível analisar os valores de dureza para o estado *as-cast*, onde se verifica que existem diferenças de dureza entre a primeira e a segunda fusão. Este fato pode ser justificado pelo maior teor de Cr e Mo na liga (elementos endurecedores por solução sólida). Os valores de dureza estão expostos graficamente na figura 45.

Tabela 18 - Dureza da liga CW6MC 2018 no estado as-cast

HRB	As-cast		
	Média	Max	Min
1ª fusão em areia (direito)	91	92	89
2ª fusão em areia (indireto)	93	94	91
1ª fusão em carapaça cerâmica (indireto)	89	90	88

Após solubilização a 1200°C durante 1h e 2h, a dureza da liga diminuiu e passou a ser mais uniforme independentemente das condições anteriores de vazamento (ver tabela 19). Considera-se que a dissolução da fase Laves provocou o abaixamento da dureza.

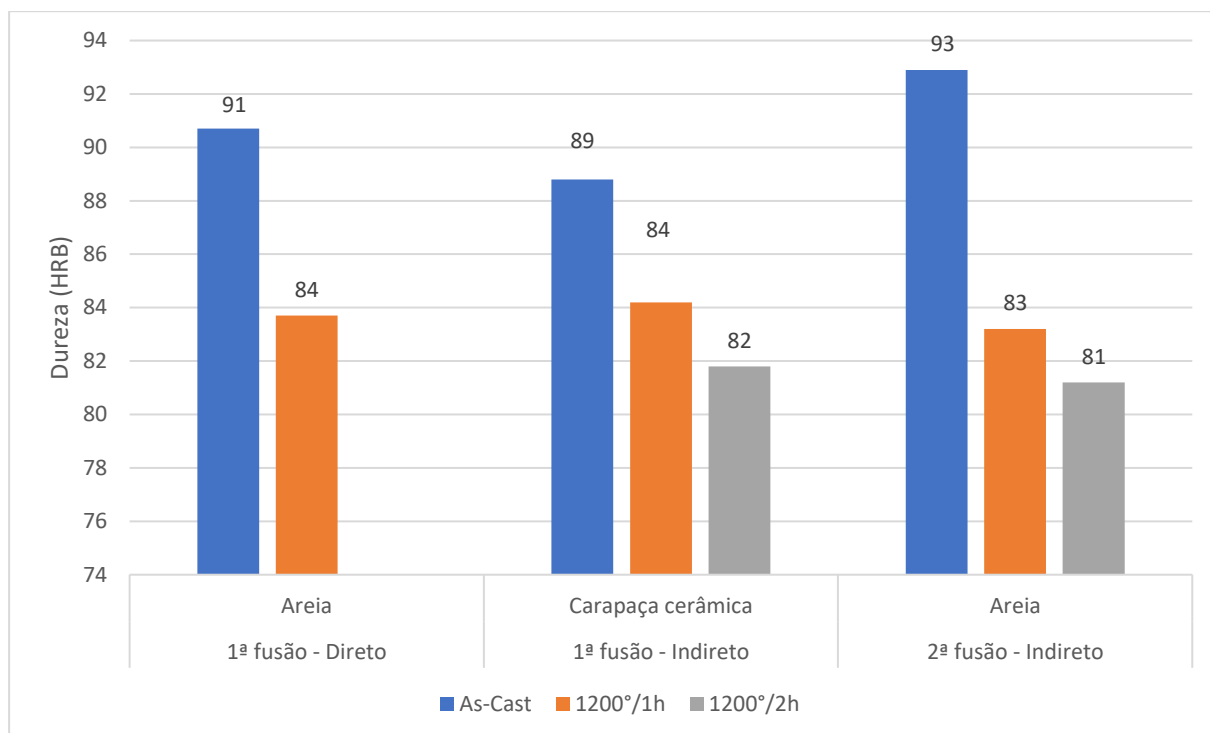
Verifica-se também que o aumento do tempo de solubilização faz diminuir ligeiramente a dureza (tal como se tinha verificado para a liga CW6MC 2017). Esta diminuição pode ser explicada por uma maior dissolução de fase Laves ou carbonetos do tipo MC, apesar desta situação não ser óbvia nas imagens obtidas por microscopia ótica.

Tabela 19 - Dureza da liga CW6MC 2018 após solubilização

HRB	Tratamento térmico	Média	Max	Min
1ª fusão em areia (direito)	1200°C/1h	84	86	81
2ª fusão em areia (indireto)	1200°C/1h	83	86	81
	1200°C/2h	81	82	79
1ª fusão em carapaça cerâmica (indireto)	1200°C/1h	84	85	83
	1200°C/2h	82	83	81



## Processamento por fundição ligas Ni-Cr



*Figura 45 - Comparação da dureza no estado as-cast e após solubilização liga CW6MC*

Os valores de resistência mecânica estão apresentados nas tabelas 20 e 21 e no gráfico da figura 47. É de referir que todos os provetes ensaiados (exceto os da condição de vazamento indireto para carapaça cerâmica e solubilizados a 1200°C durante 2h) cumpriram a norma ASTM A494.

## Processamento por fundição ligas Ni-Cr

Tabela 20 - Propriedades mecânicas da liga CW6MC 2018 para a 1ª fusão

		1ª fusão			
		Direto (Moldação areia)			
		Norma	Média	Max	Min
1200°C/1h	Rm (MPa)	475	611	620	602
	Rp0,2 (MPa)	275	315	320	311
	Alongamento (%)	25	54	57	51
		Indireto (Carapaça cerâmica)			
As-Cast	Rm (MPa)	-	551	551	533*
	Rp0,2 (MPa)	-	311	311	232*
	Alongamento (%)	-	37,4	37,4	18,3*
1200°C/1h	Rm (MPa)	475	573	591	555
	Rp0,2 (MPa)	275	307	309	305
	Alongamento (%)	25	41	45	36
1200°C/2h	Rm (MPa)	475	448	551*	448
	Rp0,2 (MPa)	275	301	312*	301
	Alongamento (%)	25	10	35*	10

Tabela 21 - Propriedades mecânicas da liga CW6MC 2018 para a 2ª fusão

		2ª fusão			
		Indireto (Moldação areia)			
		Norma	Média	Max	Min
As-cast	Rm (MPa)	-	658	669	647
	Rp0,2 (MPa)	-	325	335	315
	Alongamento (%)	-	29	30	29
1200°C/1h	Rm (MPa)	475	664	664	580*
	Rp0,2 (MPa)	275	339	339	329*
	Alongamento (%)	25	64	64	36*
1200°C/2h	Rm (MPa)	475	605	627	582
	Rp0,2 (MPa)	275	330	335	325
	Alongamento (%)	25	47	50	45

\*Valores de provetes que fraturaram fora da zona de referência, não considerados para a média.

## Processamento por fundição ligas Ni-Cr

Os valores de resistência mecânica dos provetes relativos ao estado *as-cast* e solubilizado a 1200 °C durante 1 hora são próximos, no entanto, o alongamento é muito mais alto após solubilização, devido à eliminação da fase Laves.

Os provetes relativos ao vazamento em carapaça cerâmica apresentaram o mesmo fenómeno da liga Cu5MCuC 2018 durante o ensaio de tração (formação de fissuras na superfície). Na análise da fratura do provete verificaram-se zonas com uma cor dourada, o que pode indiciar a existência de microrechupes ou fissuras ocorridas durante a solidificação, ou seja, as partes assinaladas a vermelho são locais onde ocorreu este tipo de defeito (ver figura 46)

Relativamente a ensaios anteriores (2016 e 2017), os valores de resistência aumentaram assim como o alongamento. É possível atribuir estes resultados à proteção do banho, que reduz a quantidade de óxidos, e à maior dissolução da fase Laves após solubilização.

Há uma clara diferença no tamanho dos nitretos entre fusões, podendo atribuir-se à diferença de temperatura de vazamento ou à quantidade de partículas de óxidos no banho, que pode afetar as propriedades mecânicas (ver condição 1200°C/1h (1ª fusão) (20,7 mm<sup>2</sup>) e a condição 1200°C/1h (1ª fusão) (5,8 mm<sup>2</sup>).



*Figura 46 - Superfície de fratura dos provetes de tração (vazados em carapaça cerâmica).*

## Processamento por fundição ligas Ni-Cr

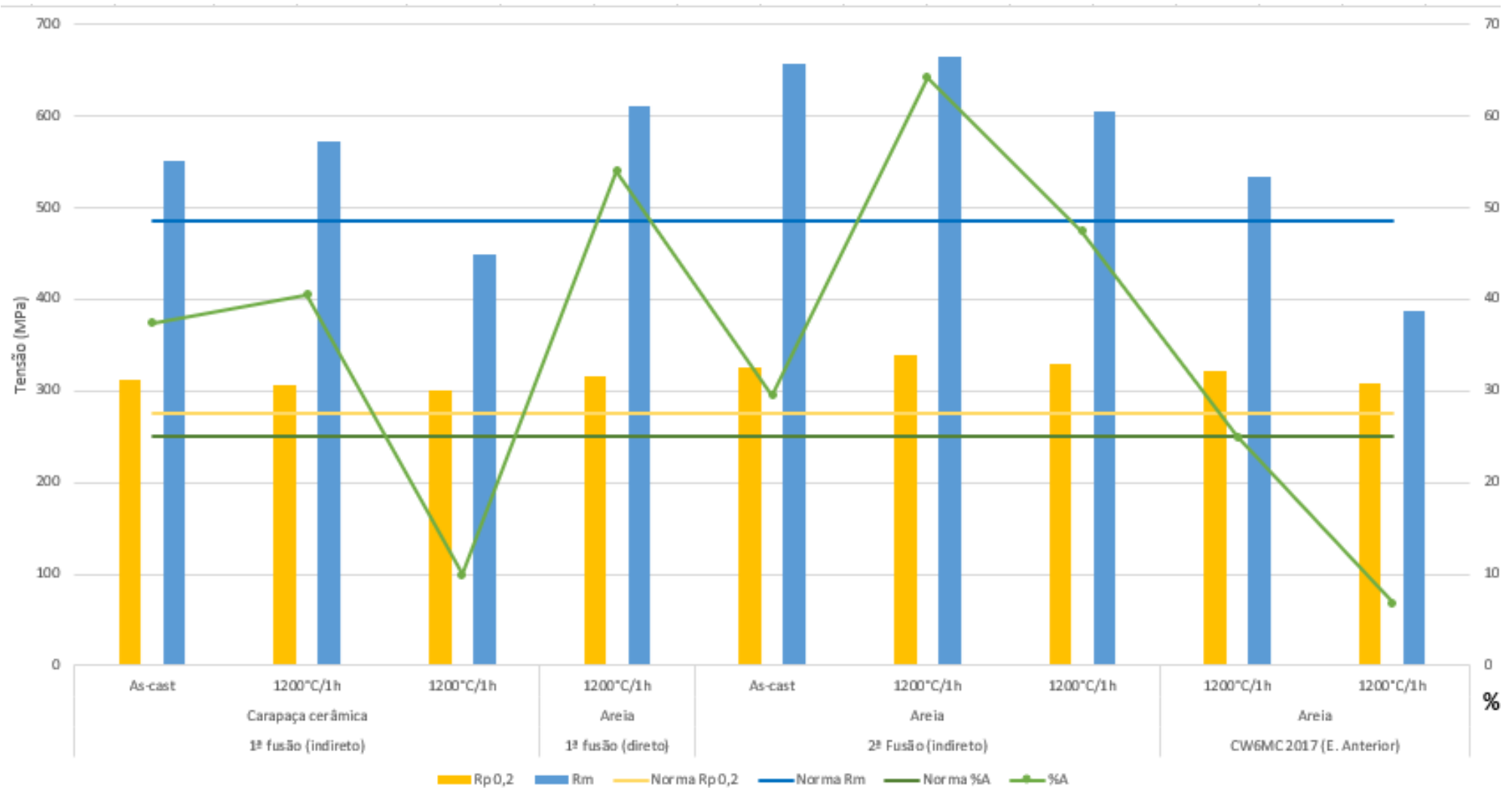


Figura 47 - Resultados dos ensaios de tração realizados sobre provetes da liga CW6MC e comparação com estudos anteriores

## Capítulo V - Conclusões e Trabalho futuro

Neste trabalho estudaram-se duas ligas que pertencem ao grupo de ligas do sistema Ni-Cr. Os resultados das condições de vazamento estudadas (vazamento direto e indireto) permitem afirmar que a proteção gasosa previne a formação de óxidos, tendo sido eficaz visto que resultou numa melhoria das propriedades mecânicas, principalmente o alongamento, em relação aos resultados anteriores [1,2].

Para a liga Cu5MCuCr, concluiu-se que o tratamento de solubilização e envelhecimento nas condições: 1200°C/4h + 900°C/0,5h é suficiente para que o material vazado em moldação de areia autosssecativa cumpra a norma ASTM A494. No caso do material vazado em carapaça cerâmica, este não cumpre, potencialmente devido a problemas relacionados com a velocidade de arrefecimento e/ou sanidade interna.

Para a liga CW6MC, concluiu-se que o tratamento de solubilização: 1200°C/1h apresenta bons resultados. Todos os provetes ensaiados nesta condição cumprem a norma com um bom nível de confiança. Verificou-se que a temperatura de vazamento influencia a nucleação e crescimento de nitretos; uma temperatura mais baixa origina nitretos mais dispersos e finos. É ainda de referir que nas duas ligas a fase Laves foi eliminada com o tratamento de solubilização.

Dado o interesse na produção deste tipo de ligas por *investment casting* por parte de empresa, sugere-se estudar detalhadamente:

- a cinética de arrefecimento da liga nos provetes vazados em carapaça cerâmica;
- o comportamento da liga à corrosão e a altas temperaturas, atendendo ao campo de aplicação em que se pretende usar esta liga.
- a utilização de inoculantes para a afinação de grão; os inoculantes aplicados na carapaça cerâmica podem melhorar significativamente as propriedades mecânicas das ligas. Os inoculantes seriam também uma forma de aumentar a resistência mecânica sem afetar o alongamento.

## Capítulo VI-Referências Bibliográficas

- [1] Moreira, A.B.V., *Desenvolvimento de ligas de níquel processadas por fundição*, in *Departamento de Engenharia Metalurgica e de Materiais*. 2016, Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto
- [2] Frada, I.M., *Processamento de ligas de níquel por fundição*, in *Departamento de Engenharia Metalurgica e de Materiais*. 2017, Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto.
- [3] ASTM-International, *A494/A494M: Standard specification for castings, nickel and nickel alloy*. 2014.
- [4] FERESPE - *Fundição de Ferro e Aço, Lda*. 2018 16/04/2018]; Available from: <http://ferespe.com/>.
- [5] *ASM Handbook - Casting*. 9 ed. Vol. 15. 1992: ASM International.
- [6] *ASM Specialty Handbook: Nickel, cobalt, and their alloys*. 2000: ASM International.
- [7] Davis, J.R., *Alloying: Understanding the Basics*. 2001: ASM International.
- [8] Vários, *ASM Handbook - Corrosion: fundamentals, testing, and protection*. 9 ed. Vol. 13A. 2004: ASM International.
- [9] *CES Edupack*. 2018, Granta Design.
- [10] Reed, R.C., *The Superalloys: Fundamentals and Applications*. 2006, Cambridge: Cambridge University Press.
- [11] Donachie, M.J., Donachie, Stephen J., *Superalloys: A Technical Guide*. ASM International, 2002.
- [12] *ASM Handbook - Properties and selection: nonferrous alloys and special-purpose materials*. 10 ed. Vol. 2. 1992: ASM International.
- [13] Floreen, S., Fuchs, G.E. and W.J. Yang, *The metallurgy of alloy 625*. Superalloys, 1994. **718**(625): p. 13-37.
- [14] Mahadevan, S., Verma, A., Paul, B. and Singh, J. *Evolution of  $\delta$  Phase Microstructure in Alloy 718*. in *7th Int Symp Superalloys 718 Deriv*. 2010: p. 737-750.
- [15] Cieslak, M.J., Headley, T.K., Romig, A.D., Kollie, T., *A melting and solidification study of Alloy 625*. Metallurgical Transactions A, 1988. **19**(9): p. 2319-2331.

- [16] Shankar, V., Rao, K.B.S. and S. Mannan, *Microstructure and mechanical properties of Inconel 625 superalloy*. Journal of Nuclear Materials, 2001. **288**(2): p. 222-232.
- [17] Eiselstein, H. and Tillack, D. *The invention and definition of alloy 625*. Superalloys, 1991. **718**(625): p. 1-14.
- [18] Committee, A.S.f.M.M.H., *Metals Handbook*. - Vol. 7: *Atlas of Microstructures of Industrial Alloys*. 1972: ASM.
- [19] Ezugwu, E., Wang, Z. and Machado, A. *The machinability of nickel-based alloys: a review*. Journal of Materials Processing Technology, 1999. **86**(1): p. 1-16.
- [20] Mitchell, A., Schmalz, A.J., Schvezov, C. and Cockcroft, S.L., *The precipitation of primary carbides in alloy 718*. Superalloys, 1994. **718**(625,706): p. 65-78.
- [21] Cockcroft, S.L., Degawa, T., Mitchell, A., Tripp, D.W. and Schmalz, A., *Inclusion precipitation in superalloys*. Superalloys **1992**: p. 577-586.
- [22] *ASM Handbook Volume 13B Corrosion Materials*. 2003: ASM International.
- [23] *Inconel Alloy 625*, S. Metals, Editor. 2013.
- [24] Tawancy, H., Allam, I. and Abbas, N. *Effect of  $Ni_3Nb$  precipitation on the corrosion resistance of Inconel alloy 625*. Journal of Materials Science Letters, 1990. **9**(3): p. 343-347.
- [25] *Incoloy Alloy 825*, S. Metals, Editor. 2013.
- [26] *Specification Sheet: Alloy 825*, S.S. Company, Editor. 2014.
- [27] *ASM Handbook - Corrosion: materials*. Vol. 13B. 2005: ASM International.
- [28] Forest, I.-S., *The corrosion resistance of nickel-containing alloys in sulfuric acid and related compounds*. INCO The International Nickel Company, 1983.
- [29] Davis, J.R. and A.S.M.I.H. Committee, *ASM Specialty Handbook: Heat-Resistant Materials*. 1997: ASM International.
- [30] Vieira, B.M.G., *Alteração das propriedades mecânicas de uma liga UNS N08826 por tratamento térmico de envelhecimento* in *Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais*. 2010, Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto



- [31] Shaikh, M., Iqbal, M., Ahmed, M. and Shoaib, K.A., *Precipitation study of heat-treated Incoloy 825 by scanning electron microscopy*. Journal of materials science letters, 1992. 11(14): p. 1009-1011.
- [32] Bartosiewicz, L., et al., *Fatigue crack growth behavior of a solid solution-strengthened nickel-base superalloy (Incoloy 825)*. Journal of Materials Engineering and Performance, 1992. 1(1): p. 67-74.
- [33] Sjöberg, G., *Casting superalloys for structural applications*. in *7th International Symposium on Superalloy*. 2010: pag. 117-130.
- [34] Tien, J.K., *Superalloys, Supercomposites and Superceramics*. 2012: Elsevier Science.
- [35] Sobczak, N., Pirowski, Z., Purgert, R.M., Uhl, W., Jaskowiec, K., Boron, L., Pysz, S. and Sobczak, J.J., *Castability of HAYNES 282 alloy*. in *Proceeding of Workshop "Advanced Ultrasupercritical Coal-Fired Power Plants"*, Vienna, Austria. 2012.